



**HAL**  
open science

# Optimisation des matériaux celluloseux pour des applications en radiofréquences et térahertz

Cyril Guers

► **To cite this version:**

Cyril Guers. Optimisation des matériaux celluloseux pour des applications en radiofréquences et térahertz. Optique / photonique. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAT044 . tel-02520923

**HAL Id: tel-02520923**

**<https://theses.hal.science/tel-02520923>**

Submitted on 27 Mar 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## **THÈSE**

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **OPTIQUE ET RADIOFREQUENCES**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Cyril GUERS**

Thèse dirigée par **Tan Phu Vuong**, Professeur, Grenoble-INP  
et codirigée par **Frédéric Garet**, Maître de conférence, Université  
Savoie-Mont Blanc

préparée au sein du **Laboratoire Institut de Microélectronique  
Electromagnétisme et Photonique – Laboratoire  
d’hyperfréquences et de caractérisation**  
dans **l’École Doctorale Electronique, Electrotechnique  
Automatique, Traitement du signal (EEATS)**

**Optimisation des matériaux cellulosesques  
pour des applications en radiofréquences et  
térahertz.**

**Optimization of cellulosic materials for radio  
frequencies and terahertz applications.**

Thèse soutenue publiquement le « **11 Juin 2019** »,  
devant le jury composé de :

**M, Tan, PHU VUONG**

Professeur, directeur de thèse

**M, Ke, WU**

Professeur, Ecole Polytechnique de Montréal, Président du jury.

**M, Frédéric, GARET**

Maître de conférence, co-directeur de thèse

**M, Patrick, MOUNAIX**

Directeur de Recherche CNRS, IMS, Bordeaux, Rapporteur

**M, Philippe, LE THUC**

HDR et maître de conférence, Rapporteur

**M, Romain, PERETTI**

Chargé de Recherche CNRS, IEMN, Lille, Examineur.





## Résumé

Ce travail de thèse se concentre sur l'optimisation des matériaux cellulosiques (papiers, carton et matériaux à base de cellulose). Nous cherchons à optimiser ces matériaux dans le cadre d'applications hautes fréquences : radiofréquences et térahertz. Actuellement les propriétés diélectriques des matériaux cellulosiques, et notamment leurs pertes diélectriques, sont très élevées (10 à 100 fois plus que la plupart des substrats usuels). Cela se traduit par une limitation importante de l'efficacité des dispositifs applicatifs dans notre domaine d'étude. Dans ce travail nous commençons par étudier individuellement les propriétés diélectriques des différents constituants des matériaux cellulosiques. En utilisant des techniques de mesures en cavités résonantes (domaine RF) et spectroscopie THz dans le domaine temporel (domaine THz), nous en avons déduit l'impact respectif de ces différents constituants sur les pertes des papiers. De ces résultats nous proposons alors des méthodes et techniques permettant d'optimiser les papiers en réduisant leurs pertes. Enfin nous discutons des effets de la transposition de ces techniques sur une ligne de production industrielle et proposons des solutions transverses à l'exploitation des propriétés des papiers dans leurs états actuels. Plus précisément, nous montrons notamment l'effet important de la densité des papiers (taux d'air et de cellulose) sur les pertes et nous présentons entre autres des études sur la cristallinité, la longueur et l'orientation des fibres. Deux études plus poussées étudient l'impact des charges et de l'humidité sur les propriétés diélectriques des papiers. Nous montrons surtout que les charges sont très intéressantes pour réduire les pertes des matériaux cellulosiques et nous soulignons l'importance de l'humidité sur les pertes mesurées. Dans ces études nous présentons deux modèles de milieux effectifs pour modéliser le comportement des papiers chargés et les papiers humides. Ces modèles permettent de prédire l'évolution des propriétés des papiers en fonction du taux de charge et d'humidité. Grâce à ces résultats nous déterminons, en térahertz, les paramètres de l'eau liée à la cellulose, paramètres jusqu'alors inconnus.

**Mots clés : Matériaux cellulosiques, papier, carton, cellulose, radiofréquences, térahertz, propriétés diélectriques, pertes diélectriques, cavité résonante, spectroscopie THz dans le domaine temporelle (THz-TDS), humidité, eau liée, modèles de milieux effectifs.**

## Abstract

This thesis work deals with the optimization of cellulosic materials (papers, cardboard and cellulose based materials). We seek to optimize those materials for high frequencies applications: radiofrequency and terahertz. For now, the dielectric properties of cellulosic materials, and specifically their dielectric losses, are very high (from 10 to 100 times more important than usual substrates). It means that the efficiency of common applications is limited. In this work, we first study individually the properties and the dielectric parameters of the different component of cellulosic materials. Using radiofrequencies measuring techniques like the resonant cavity and terahertz measuring techniques like THz time domain spectroscopy, we point our interest on the impact of those constituents upon the dielectric losses of papers. Thanks to the results, we then present methods and techniques allowing to optimize paper by reducing its losses. Eventually, we discuss on the transposition effects of those techniques on a paper industrial production line and propose several transversal solutions to the exploitation of paper properties in its actual state. During this work, we show specifically the crucial effect of density (ratio of air and cellulose) on the paper losses and present studies upon crystallinity, length and orientation of cellulose fibers. Two deeper studies present the impact of fillers and moisture on paper dielectric properties. We show moreover that the fillers are very interesting to reduce the losses of cellulosic materials and we highlight the impact of moisture on measured losses. In those studies, we present two effective medium models of filled papers and moist papers. Those models allow to predict the evolution of paper properties in function of fillers and moist content. Thanks to those results we determine, in terahertz, the parameters of bound water to cellulose, hitherto unknown.

**Key words:** Cellulosic materials, paper, cardboard, cellulose, radiofrequencies, terahertz, dielectric properties, dielectric losses, resonant cavity, time domain THz spectroscopy (THz-TDS), moisture content, bound water, effective medium theory.

# Table des matières

Résumé .....	- 3 -
Abstract .....	- 4 -
Table des matières .....	- 5 -
Liste des principaux symboles employés .....	- 9 -
Introduction générale.....	- 11 -
Chapitre 1 : Etat de l'art et protocoles expérimentaux.....	- 17 -
I. Introduction .....	- 19 -
II. Grandeurs physiques et origines des pertes diélectriques .....	- 20 -
II.1. La permittivité d'un matériau diélectrique .....	- 20 -
II.2. Relations entre les grandeurs en RF et THz .....	- 22 -
II.3. Les origines des pertes dans les diélectriques .....	- 23 -
III. Présentation des constituants du bois et du processus de fabrication du papier..	- 26 -
III.1. Les constituants du bois : cellulose, hémicellulose et lignine.....	- 26 -
III.2. La fabrication du papier .....	- 29 -
IV. Etat de l'art : origines des pertes dans les papiers et dans ses constituants.....	- 33 -
IV.1. Le papier .....	- 33 -
IV.2. L'air.....	- 35 -
IV.3. Les composants du bois .....	- 37 -
IV.3.1. La cellulose .....	- 37 -
IV.3.2. Propriétés physiques de la cellulose.....	- 38 -
IV.3.2.1. La longueur des fibres.....	- 38 -
IV.3.2.2. L'orientation des fibres .....	- 39 -
IV.3.2.3. La cristallinité .....	- 39 -
IV.3.3. Les autres composants du bois.....	- 40 -
IV.3.3.1. La lignine .....	- 40 -
IV.3.3.2. L'hémicellulose.....	- 40 -
IV.4. Les charges minérales .....	- 40 -
IV.5. Les liants .....	- 41 -
IV.6. L'eau .....	- 41 -
IV.7. Conclusion .....	- 42 -
V. Protocoles expérimentaux en RF.....	- 44 -
V.1. Les méthodes de caractérisation de matériaux dans le domaine RF .....	- 44 -
V.2. Méthode en cavité résonante .....	- 45 -
V.3. Protocole de mesure et de préparation des échantillons.....	- 49 -
VI. Protocoles expérimentaux en THz .....	- 52 -

VI.1. Les méthodes de caractérisation de matériau dans le domaine THz.....	- 52 -
VI.2. La spectroscopie THz dans le domaine temporel (THz-TDS).....	- 52 -
VI.3. La fabrication de pastilles .....	- 56 -
VI.4. Protocole de mesure et préparation des échantillons .....	- 56 -
VI.4.1. Mesures à 40% d'humidité .....	- 56 -
VI.4.2. Mesures sous atmosphère contrôlée.....	- 56 -
VI.4.3. Orientation des échantillons.....	- 57 -
VII. Présentation des lois de mélanges .....	- 58 -
VII.1. Modèle de Maxwell-Garnett.....	- 58 -
VII.2. Modèle de Polder et Van Santen .....	- 60 -
VII.3. Modèle de Bruggeman.....	- 60 -
VII.4. Modèle de Lichtenecker et Rother.....	- 61 -
VII.5. Conclusion .....	- 62 -
VIII. La diffusion dans les matériaux hétérogènes .....	- 64 -
IX. Conclusion.....	- 68 -
Chapitre 2 : Constituants du papier : Propriétés dans les domaines RF et THz.....	- 69 -
I. Introduction .....	- 71 -
II. Permittivité des composants du papier.....	- 72 -
II.1. L'air .....	- 72 -
II.2. Les composants du bois.....	- 74 -
II.2.1. La cellulose.....	- 74 -
II.2.2. Caractéristiques de la cellulose.....	- 85 -
II.2.2.1. La longueur des fibres .....	- 85 -
II.2.2.2. La cristallinité .....	- 89 -
II.2.3. Les autres composants du bois .....	- 91 -
II.2.3.1. Les lignines.....	- 91 -
II.2.3.2. Les hémicelluloses.....	- 93 -
II.3. Les charges minérales.....	- 94 -
II.3.1. L'alumine.....	- 95 -
II.3.2. Les TiO <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub> et kaolin.....	- 95 -
II.3.3. La silice.....	- 98 -
II.4. Les liants.....	- 98 -
II.5. L'eau.....	- 99 -
III. Conclusion.....	- 104 -
Chapitre 3 : Le papier, un matériau complexe .....	- 105 -
I. Introduction .....	- 107 -
II. Impact physico-chimique de l'eau et des charges .....	- 108 -

II.1. Impact physico-chimique de l'eau .....	- 108 -
II.1.1. Mise en place du protocole .....	- 108 -
II.1.2. Pourcentage d'eau dans les papiers en fonction de l'humidité.....	- 112 -
II.2. Impact physico-chimique des charges .....	- 113 -
II.2.1. Tailles des charges.....	- 113 -
II.2.2. Densité volumique de charges, d'air et de cellulose.....	- 115 -
III. Comportement électromagnétique des matériaux cellulosiques en fonction de l'humidité .....	- 117 -
III.1. Etude en RF.....	- 117 -
III.2. Etude en THz.....	- 119 -
III.3. Conclusion.....	- 121 -
IV. Modélisation des papiers humides .....	- 122 -
IV.1. Modèle en RF.....	- 122 -
IV.1.1. Prédiction du comportement des buvards en humidité .....	- 122 -
IV.1.1.1. Propriétés diélectriques de la cellulose .....	- 122 -
IV.1.1.2. Propriétés diélectriques de l'eau .....	- 123 -
IV.1.1.3. Modélisation du buvard .....	- 123 -
IV.1.1.3.1. Choix du modèle .....	- 123 -
IV.1.1.3.2. Vérification de l'hypothèse eau liée.....	- 124 -
IV.1.1.4. Conclusion .....	- 125 -
IV.1.2. Prédiction du comportement des calques en fonction de l'humidité .....	- 125 -
IV.1.3. Conclusion .....	- 127 -
IV.2. Modèle en THz.....	- 127 -
IV.2.1. Détermination des paramètres de l'eau liée .....	- 127 -
IV.2.1.1. Paramètres de la cellulose .....	- 127 -
IV.2.1.2. Paramètres de l'eau liée .....	- 128 -
IV.2.2. Vérification de l'hypothèse eau liée.....	- 131 -
IV.2.3. Conclusion .....	- 131 -
V. Cas des papiers secs avec charges .....	- 133 -
V.1. Dans le domaine RF .....	- 133 -
V.1.1. Papiers chargés de TiO <sub>2</sub> .....	- 133 -
V.1.2. Papiers chargés de CaCO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> et Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	- 135 -
V.2. Dans le domaine THz .....	- 139 -
V.2.1. Papiers chargés de TiO <sub>2</sub> .....	- 139 -
V.2.2. Papiers chargés de CaCO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> et Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	- 141 -
VI. Papiers en conditions réelles .....	- 146 -
VII. Conclusion.....	- 149 -

Chapitre 4 : Solutions exploratoires pour la réduction des pertes en RF et THz .....	151 -
I. Introduction .....	153 -
II. Traitement du papier en vue d'en diminuer l'impact de l'humidité sur les pertes	154 -
II.1. Protection des échanges air humide/cellulose .....	154 -
II.1.1. Imprégnation par des huiles.....	154 -
II.1.2. Imprégnation par de la paraffine solide .....	157 -
II.1.3. Imprégnation par du glycérol .....	160 -
II.1.4. Greffe de C16 (50%) et C18 (50%) par chromatogénie acide.....	162 -
II.2. Blocage des sites alcools de la molécule de cellulose .....	165 -
II.2.1. Greffe de Polystyrène (PS) .....	165 -
II.2.2. Greffe d'acide benzoïque.....	172 -
II.2.3. Greffe d'isocyanates .....	177 -
III. Amélioration des propriétés intrinsèques du papier .....	180 -
III.1. Ajout de fibres synthétiques de polyéthylène .....	180 -
III.2. Ajout de fibres de verre .....	183 -
III.3. Réticulation des chaînes de cellulose .....	187 -
III.4. Fluoruration de la cellulose .....	190 -
IV. Etudes sur la réduction des pertes : conclusion et production industrielle.....	193 -
IV.1. Conclusion sur les études précédentes. ....	193 -
IV.2. Industrialisation des méthodes .....	198 -
V. Exemples de dispositif visant à réduire l'influence des pertes des matériaux cellulosiques.....	203 -
V.1. Fabrication et mesures de lignes de transmissions.....	203 -
V.1.1. Le dépôt d'encre conductrice .....	203 -
V.1.2. Banc de caractérisation.....	204 -
V.2. Lignes de transmission sur buvard .....	204 -
V.3. Lignes suspendues .....	208 -
VI. Conclusion.....	211 -
Conclusion générale .....	213 -
Références .....	219 -
<i>Annexe 1 : compléments au chapitre 1</i> .....	229 -
<i>Annexe 2 : composants du bois</i> .....	230 -
<i>Annexe 3 : compléments au chapitre 2</i> .....	233 -
<i>Annexe 4 : compléments au chapitre 3</i> .....	235 -
<i>Annexe 5 : compléments au chapitre 4</i> .....	243 -

# Liste des principaux symboles employés

## SYMBOLES ET CONSTANTES PHYSIQUES

$\vec{E}_{init}$	Champ électrique initial (N/C)
$\vec{P}_{init}$	Polarisation initiale (sans unité)
$\vec{E}$	Champ électrique (N/C)
$\vec{P}$	Polarisation (sans unité)
$\vec{p}$	Moment dipolaire (D)
q	Module de la charge d'un dipôle (sans unité)
$\vec{r}$	Vecteur orienté de la charge négative vers la charge positive (sans unité)
$\vec{p}_c$	Polarisation par charges d'espace (sans unité)
$\vec{p}_i$	Polarisation ionique (sans unité)
$\vec{p}_o$	Polarisation dipolaire (sans unité)
$\vec{p}_e$	Polarisation électronique (sans unité)
$\vec{p}_v$	Polarisation vibrationnelle (sans unité)
$\vec{D}$	Vecteur induction ou excitation (sans unité)
$\epsilon_0$	Permittivité absolue (F/m)
$\chi$	Susceptibilité diélectrique absolue (sans unité)
$\chi_r$	Susceptibilité relative (sans unité)
$\epsilon_a$	Permittivité absolue (sans unité)
$\epsilon_r$ ou $\epsilon$	Permittivité relative (sans unité)
$\epsilon'_r$ ou $\epsilon'$	Permittivité relative réelle (sans unité)
$\epsilon''_r$ ou $\epsilon''$	Permittivité relative imaginaire (sans unité)
$\epsilon_d$	Pertes d'origines diélectriques (sans unité)
$\sigma$	Conductivité du matériau ( $(\Omega.m)^{-1}$ )
$\omega$	Pulsation du champ électrique (rad/s)
$\tan(\delta)$	Tangente de perte (sans unité)
$\tilde{n}$	Indice de réfraction complexe (sans unité)
n	Indice de réfraction (sans unité)
$\kappa$	Coefficient d'extinction (sans unité)
$\alpha$	Coefficient d'absorption ( $m^{-1}$ )
c	Célérité de l'onde dans le vide ( $c = 3.10^8$ m/s)
$f_{r0}$	Fréquence de résonance du mode $TM_{010}$ de la cavité à vide (Hz)
$f_{r1}$	Fréquence de résonance du mode $TM_{010}$ de la cavité chargée (Hz)
$V_{vide}$	Volume de la cavité à vide ( $m^3$ )
$V_{échan}$	Volume de l'échantillon ( $m^3$ )
$f_{r0}$	Fréquence de résonance du mode $TM_{010}$ à vide de la cavité (Hz)
$f_{r0}$	Fréquence de résonance du mode $TM_{010}$ à vide de la cavité (Hz)
$x_{01}$	Racine première de Bessel du premier ordre ( $J_0(x_{01}) = 0$ )
$Q_{u0}$	Coefficient de qualité de la cavité à vide (sans unité)
$Q_{u1}$	Coefficient de qualité de la cavité chargée (sans unité)
$\alpha$	Atténuation (dB)
$f_r$	Fréquence de résonance (Hz)
$f_{rg}$	Fréquence de résonance à -3dB à gauche du pic (Hz)
$f_{rd}$	Fréquence de résonance à -3dB à droite du pic (Hz)
$Q_u$	Coefficient de qualité (sans unité)
$\lambda$	Longueur d'onde (m)
$\lambda_{eff}$	Longueur d'onde effective (m)

## TERMES TECHNIQUES

Hz	Hertz
THz	TéraHertz
RF	Radiofréquences
GHz	Gigahertz
MHz	Mégahertz
Latex	Polystyrène-butadiène
PVA	Alcool polyvinylique
PEHD	Polyéthylène haute densité
PE	Polyéthylène
CNC	Cellulose NanoCristalline
TM	Mode transverse magnétique
TE	Mode transverse électrique
VNA	Vector Network Analyser
THz-TDS	Spectroscopie THz dans le domaine temporel
MME	Modèle de milieux effectifs
SMA	SubMiniature version A
MG	Maxwell-Garnett
PVS	Polder et Van Santen
BG	Bruggeman
LR	Lichtenecker et Rother
WS	Wiener Série
WP	Wiener Perpendiculaire
W	Wiener
PTFE	Polytétrafluoroéthylène

# **Introduction générale**



## Introduction générale

Le projet MACEO (Matériaux Cellulosiques Optimisés) a pour objectif de développer une nouvelle génération de substrats cellulosiques optimisés pour l'électronique imprimée hautes fréquences. Un matériau est cellulosique lorsqu'il est composé de cellulose (chapitre 1 partie III.1). Cette étude est financée par l'Agence Nationale de la Recherche dans le cadre du programme de recherche collaborative-entreprise (PRCE) : Projet MACEO n° ANR-15-CE08-0014.

Le projet associe quatre partenaires :

- Deux laboratoires de recherche experts au cœur scientifique du projet :
  - Le CEntre de Recherche sur les MACromolécules Végétales (CERMAV),
  - L'Institut de Microélectronique, Electromagnétisme et Photonique - Laboratoire d'Hyperfréquence et Caractérisation (Imep-Lahc)
- Un industriel leader mondial des papiers techniques (Arjowiggings Security)
- Le Centre Technique du Papier de Grenoble (CTP)

Nous parlons d'une nouvelle génération de substrat cellulosique optimisé pour l'électronique imprimée hautes fréquences, cependant, le spectre électromagnétique est vaste. Entre 1 Hz et  $10^{22}$  Hertz le comportement des ondes électromagnétiques et les applications qui en découlent sont totalement différents (Figure 1 [1]). Le projet s'intéresse plus spécifiquement au comportement des matériaux cellulosiques dans le domaine radiofréquence (930 MHz - 5,74 GHz) et le domaine térahertz (100 GHz - 1500 GHz).

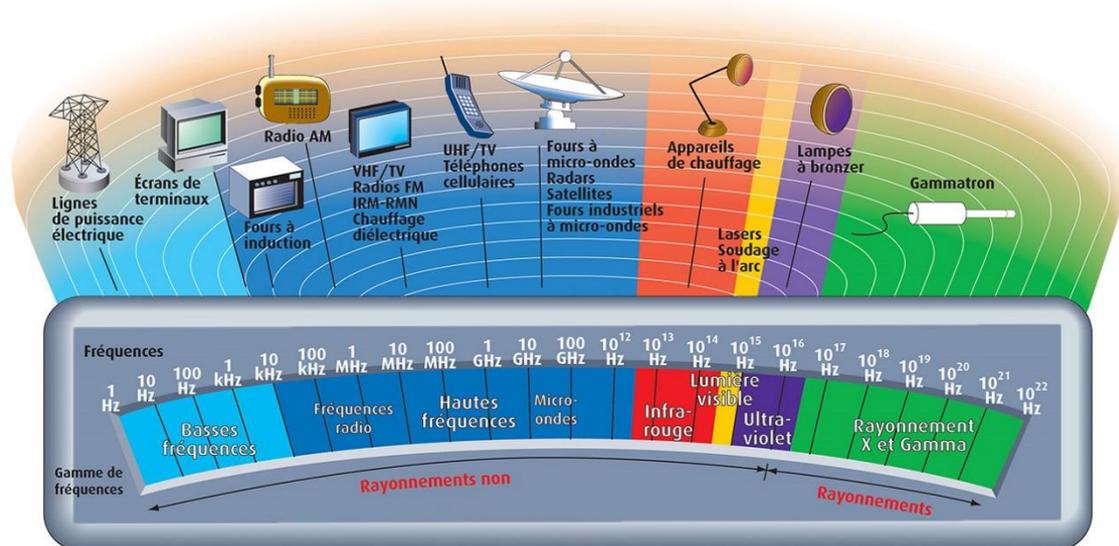


Figure 1. Spectre électromagnétique [1].

Les radiofréquences (RF) couvrent le domaine qui comprend les fréquences utilisées notamment en radiocommunications (téléphonie mobile, Wi-Fi, radiodiffusion) et dont les applications les plus connues sont les antennes, les radars et les fours à micro-ondes. Les RF présentent les avantages suivants :

- bon compromis entre portée des ondes et largeur de bande disponible,
- présence de bandes de résonance de l'eau (micro-ondes),
- maturité des technologies RF (utilisées depuis près de 150 ans).

Le domaine térahertz (THz) est très spécifique au sein du spectre électromagnétique. Il est peu absorbé par l'atmosphère terrestre (suivant les longueurs d'ondes) et faiblement énergétique. C'est un domaine qui a été, somme toute, peu étudié dans le passé et son essor est très récent. L'intérêt des THz réside notamment dans certaines de ses caractéristiques :

- Sa capacité à détecter divers composés solides, liquides et gazeux qui ont dans ce domaine une signature spécifique,
- sa capacité à traverser des matériaux opaques comme les semi-conducteurs intrinsèques ou les matériaux diélectriques,
- son faible impact sur les tissus biologiques car ses rayons sont non-ionisants (photons de faible énergie) [2], [3].

Le but du projet MACEO est, de fait, d'optimiser le papier pour des applications dans les deux domaines de fréquences présentés précédemment. Les papiers sont des matériaux biosourcés, flexibles, peu chers, facilement mis en œuvre, 100% recyclables, imprimables et compatibles avec beaucoup d'applications (cf. Figure 2).

Au sein du laboratoire IMEP-LAHC, en RF, par exemple, l'intérêt esthétique des papiers peints a été associé à une application de filtrage des ondes Wi-Fi (MetaPapier) [4]. La souplesse des papiers a aussi été alliée à des antennes de récupération d'énergie pour faire fonctionner des dispositifs électroniques de contrôle de contrefaçon (ANR PEPS) [5].

Enfin, dans le domaine THz la simplicité de mise en œuvre et le faible coût des papiers ont été mis à profit pour fabriquer des puces RFID (ANR THID) [6].



*Application 1 : MetaPapier:  
Filtrage électromagnétique  
des ondes.*



*Application 2 : ANR Peps:  
Récupération d'énergie pour  
alimenter un système  
anticontréfaçon.*



*Application 3 : ANR  
THID:  
RFID sans puce pour  
identification.*

*Figure 2. Exemples d'applications [4], [5], [6].*

Cependant, comme nous le verrons plus loin les papiers présentent des pertes plutôt élevées. Ces pertes vont donc diminuer notablement les performances des dispositifs qui les utilisent. Pour permettre une utilisation optimale des papiers il va donc falloir :

- Identifier et modéliser l'origine des phénomènes des pertes dans les matériaux celluloses,
- concevoir et imaginer des matériaux celluloses présentant des pertes sensiblement plus faibles.

L'objectif principal de cette étude est donc de comprendre les effets induisant les pertes dans les matériaux celluloses et de proposer des méthodes et techniques pour les réduire notablement. Les caractéristiques principales du papier devront être conservées : il devra rester recyclable, souple et surtout facile à mettre en œuvre sur une ligne de production industrielle. Ce papier devra ainsi correspondre aux contraintes d'une fabrication industrielle tout en restant à moindre coût.

Pour répondre à ces problématiques nous allons diviser cette étude en quatre chapitres :

- Chapitre 1 : Etat de l'art et protocoles expérimentaux.
- Chapitre 2 : Constituants du papier : Propriétés dans les domaines RF et THz.
- Chapitre 3 : Le papier, un matériau complexe.
- Chapitre 4 : Solutions exploratoires pour la réduction des pertes en RF et THz.

Dans le **chapitre 1** nous présenterons tout d'abord les origines des pertes dans les matériaux diélectriques. Nous parlerons ensuite des divers constituants des matériaux celluloses et de la fabrication des papiers. Cette partie permettra notamment d'introduire, l'état de l'art sur les connaissances actuelles concernant les papiers, et plus spécifiquement sur la diminution des pertes dans les matériaux celluloses.

Au sein du matériau, les interactions de l'onde avec la matière étant différentes, les permittivités diélectriques des papiers sont différentes. De plus, pour extraire ces paramètres, cela nécessite des moyens de mesures distincts en RF et THz. Le premier chapitre présentera donc les principes de mesures que nous avons employés dans les deux domaines de fréquences. Les techniques de la cavité résonante et de la spectroscopie THz-TDS seront développées et nous détaillerons les protocoles de mesures des matériaux celluloses humides et secs.

Enfin, les deux dernières parties du chapitre présenteront les lois mélanges, outils très importants à cette étude, et l'impact de la diffusion des fibres sur les mesures RF et THz.

Afin d'étudier les papiers il est primordial de connaître les caractéristiques physiques de ses constituants, ainsi que leurs impacts sur les pertes. L'état de l'art, effectué dans le chapitre 1 ayant laissé de nombreux questionnements, le **chapitre 2** se focalisera sur les propriétés diélectriques des divers constituants des matériaux celluloses, et plus spécifiquement sur leurs impacts dans les papiers. Par exemple, nous étudierons l'incidence de la longueur des fibres, de la cristallinité, des lignines et hémicelluloses sur les pertes des papiers au travers de mesures. Nous présenterons les propriétés diélectriques des charges (couramment employées en papeterie) et de l'eau dans les domaines RF et THz, qui serviront ensuite dans le chapitre 3.

Grâce à ces données, dans le **chapitre 3** nous nous attacherons à présenter l'impact des charges et de l'eau sur les pertes des papiers. Nous présenterons des modèles de milieux effectifs pour comprendre et prévoir les propriétés diélectriques des papiers. En THz, notamment, les résultats obtenus permettront de déterminer, au travers de deux matériaux, les propriétés diélectriques de l'eau liée à de la cellulose. Enfin, le modèle retenu sera appliqué à deux échantillons de papiers plus complexes, mélange d'air, de cellulose, d'eau et de charges, et permettra de valider le modèle et les conclusions du chapitre.

Le **chapitre 4** sera divisé en quatre parties. La première se focalisera sur la réduction des pertes dues à l'eau : en protégeant le papier des interactions avec l'air ou en bloquant les sites alcools de la cellulose, nous espérons ainsi pouvoir diminuer les pertes des matériaux celluloses. La seconde partie s'intéressera à réduire les pertes intrinsèques du papier, c'est-à-dire de la cellulose, en le transformant chimiquement ou en lui adjoignant des fibres d'une autre origine.

En compilant les résultats de la première et seconde partie nous présenterons les résultats de mesures d'échantillons fabriqués sur une ligne de production industrielle.

Enfin, la dernière partie de cette étude s'attachera à proposer des solutions « de contournement » pour utiliser le papier « en l'état » pour des applications liées au domaine des RF.



# **Chapitre 1 : Etat de l'art et protocoles expérimentaux**



## **I. Introduction**

Dans ce premier chapitre nous allons définir toutes les notions dont nous aurons besoin au cours de ce travail pour étudier les pertes des matériaux cellulosiques.

Nous commencerons donc par une brève définition des paramètres utilisés en électromagnétisme. A la suite d'une description des phénomènes physiques engendrant des pertes dans les matériaux diélectriques, nous présenterons comment le papier est fabriqué et quels sont les composants de celui-ci.

Ces composants entraînent nécessairement des pertes dans les matériaux cellulosiques. Au travers d'une étude bibliographique, nous évaluerons les connaissances sur les paramètres de ces constituants et leurs impacts sur les pertes des papiers. Nous montrerons notamment que très peu d'études ont cherché à réduire les pertes mesurées dans les papiers. Si les propriétés diélectriques des composants des matériaux cellulosiques sont en général connues, les travaux pour améliorer la permittivité des papiers sont peu développés.

Afin de pouvoir effectuer cette étude nous serons donc amenés à mesurer divers matériaux cellulosiques. Dans ce chapitre nous présenterons donc les méthodes de caractérisation RF et THz ainsi que les protocoles que nous serons amenés à employer. Pour modéliser les paramètres de nos papiers nous utiliserons des modèles de milieux effectifs (MME) qui seront présentés à la fin de ce chapitre. Enfin, les papiers étant des matériaux hétérogènes, nous allons évaluer l'effet de la diffusion dans la dernière partie.

## II. Grandeurs physiques et origines des pertes diélectriques

Afin de comprendre la nature diélectrique d'un matériau, nous allons commencer par définir la permittivité électrique. Cette permittivité est la grandeur physique qui caractérise les matériaux soumis à un champ électrique ( $\vec{E}$ ).

### II.1. La permittivité d'un matériau diélectrique

La permittivité d'un matériau traduit de la polarisabilité des édifices diélectriques le constituant. Dans le vide, on définit le **vecteur induction ou excitation**  $\vec{D}$  par la relation suivante :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (1)$$

avec,

- $\epsilon_0$ , la permittivité absolue du vide en F/m.

Un matériau, dans un environnement stable, forme un édifice à l'équilibre. Les électrons et protons qui constituent le matériau sont répartis afin d'atteindre un état qui nécessite le moins d'énergie possible. Cependant cet état n'est pas pour autant neutre. Les matériaux peuvent, en effet, posséder une polarisation initiale ( $\vec{P}_{init}$ ) et donc un champ électrique initial ( $\vec{E}_{init}$ ). Lors de la création d'une liaison chimique (covalente) ou électronique (ionique ou hydrogène) entre deux atomes, les électrons formant la liaison ont tendance à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif. De ce fait la balance électronique de la molécule est susceptible d'être déséquilibrée et donc d'engendrer une certaine polarisation indépendante de l'environnement.

Sous l'effet d'un champ électrique  $\vec{E}$ , le matériau acquiert une polarisation supplémentaire :  $\vec{P}$  [7]. Les porteurs de charges des atomes constituant le matériau se déplacent sous l'action du champ électrique. Dans les atomes, l'équilibre est rompu et les électrons et protons se répartissent chacun dans un sens différent en fonction de la direction et du sens du champ  $\vec{E}$ . Les charges positives (+) se rassemblent d'un côté tandis que les charges négatives (-), de l'autre, et dans chaque atome se forme alors un dipôle électrique qui possède un champ électrique induit ( $\vec{E}_{ind}$ ).

Le dipôle est caractérisé par son moment dipolaire  $\vec{p}$ , qui s'exprime en Debye (D, 1 D =  $0.33 \cdot 10^{-29}$  C.m) ou Coulomb mètre (C.m) :

$$\vec{p} = q \cdot \vec{r} \quad (2)$$

avec,

- $\vec{r}$ , le vecteur orienté de la charge négative vers la charge positive et de module égal à la distance entre les deux charges,
- $q$ , le module de la charge d'un des deux pôles.

Si on additionne tous les moments dipolaires des atomes par unité de volume  $V$  du milieu, on peut définir le vecteur polarisation  $\vec{P}$  du matériau :

$$\vec{P} = \sum \vec{p}/V \quad (3)$$

En réalité, le champ électrique  $\vec{E}$  et la polarisation  $\vec{P}$  sont liés par une grandeur appelée la susceptibilité diélectrique  $\chi$  [7] :

$$\vec{P} = \chi \cdot \vec{E} = \epsilon_0 \cdot \chi_r \cdot \vec{E} \text{ avec, } \chi = \epsilon_0 \chi_r \quad (4)$$

avec,

- $\chi$  et  $\chi_r$ , respectivement les susceptibilités diélectriques absolues et relatives du milieu.

Elles traduisent de la facilité d'un milieu à libérer une charge lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique [8].

Dans un matériau, la définition du **vecteur induction** doit prendre en compte les effets de polarisation que nous avons énoncés plus haut :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad (5)$$

Grâce aux équations (4) et (5), on peut écrire :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \epsilon_0 \cdot \chi_r \cdot \vec{E} = \epsilon_0 (1 + \chi_r) \vec{E} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E} = \underline{\epsilon_a} \cdot \vec{E} \quad (6)$$

avec,  $\epsilon_a = \epsilon_0 \epsilon_r$  et  $\epsilon_r = (1 + \chi_r)$

avec,

- $\epsilon_a$  et  $\epsilon_r$ , respectivement les permittivités absolue et relative du milieu.

Ainsi, en général, la permittivité  $[\epsilon_a]$  est une matrice (ou tenseur de permittivité) qui relie les vecteurs  $\vec{D}$  et  $\vec{E}$  :

$$\vec{D} = [\epsilon_a] \cdot \vec{E} \quad (7)$$

En réalité, les diélectriques présentent des imperfections qui entraînent des pertes. Les courants de fuite [9], et les mouvements de porteurs libres ou liés, sont inséparables des phénomènes existants dans la plupart des matériaux. Afin de prendre en compte ces effets il a été ajouté deux termes imaginaires à la formule de la permittivité. Cette nouvelle permittivité est appelée **permittivité complexe absolue**  $\epsilon_A$  :

$$\epsilon_A = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r' - i \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_d - i \cdot \frac{\sigma}{\omega} \quad (8)$$

avec,

- $\varepsilon'_r$ , ou  $\varepsilon'$ , comme nous l'emploierons, la permittivité relative réelle du milieu diélectrique,
- $\varepsilon_d$ , les pertes d'origine diélectrique (relaxations dipolaires, décrites dans la partie suivante).
- et  $\frac{\sigma}{\omega}$ , les pertes liées aux courants de fuite dans le matériau,  $\sigma$  étant la conductivité du matériau et  $\omega$  la pulsation du champ électrique auquel est soumis le diélectrique.

En séparant les termes qui traduisent des pertes des autres, et en divisant la permittivité complexe absolue  $\varepsilon_A$  par  $\varepsilon_0$ , on obtient **la permittivité complexe relative** ( $\varepsilon_r$  ou  $\varepsilon$ , comme nous l'emploierons) :

$$\varepsilon_r = \varepsilon'_r - i. \varepsilon''_r \quad \text{avec} \quad \varepsilon''_r = \varepsilon_d - \frac{\sigma}{\omega. \varepsilon_0} \quad (9)$$

avec,

- $\varepsilon''_r$  ou  $\varepsilon''$ , comme nous l'emploierons, la partie imaginaire de la permittivité correspondant aux pertes relatives totales du matériau.

La permittivité relative imaginaire  $\varepsilon''$ , regroupe donc les pertes par conduction, celles par relaxations polaires (que nous préciserons ensuite), celles dues aux imperfections du matériau et celles dues aux réactions chimiques qui pourraient survenir durant la mesure [10].

## II.2. Relations entre les grandeurs en RF et THz

Si les caractéristiques physiques des matériaux diélectriques sont, parfaitement, décrites par la permittivité complexe absolue, d'autres grandeurs peuvent être utilisées pour traduire de ces éléments.

En effet, en RF, la permittivité relative réelle est utilisée pour définir la vitesse de propagation de l'onde dans un matériau diélectrique. Cependant, pour modéliser les pertes ce n'est pas, en général, le terme de permittivité relative imaginaire  $\varepsilon''$  qui est utilisé mais le terme de **tangente de pertes (tan  $\delta$ )** définit comme suit :

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (10)$$

Souvent, en THz, à la place de la permittivité relative réelle, on emploie généralement des grandeurs physiques venant de l'optique comme l'indice de réfraction complexe  $\tilde{n} = n + i.\kappa$  relié à  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon' = n^2 - \kappa^2 \\ \varepsilon'' = 2.n.\kappa \end{array} \right. \quad (11)$$

$$(12)$$

avec,

- $\kappa$ , le coefficient d'extinction (sans unité)
- $n$ , l'indice de réfraction du matériau (sans unité)

Si le coefficient d'extinction suffit en général à rendre compte des pertes, on utilise aussi le terme de coefficient d'absorption  $\alpha$  ( $\text{m}^{-1}$ ) :

$$\alpha = \frac{4 \cdot \pi \cdot f \cdot \kappa}{c} \quad (13)$$

avec,

- $f$ , la fréquence (Hertz),
- $c$ , la célérité de l'onde dans le vide ( $c \approx 3 \cdot 10^8$  m/s).

Dans cette étude, afin de pouvoir comparer les grandeurs physiques entre elles, et dans les deux domaines de fréquence, nous utiliserons exclusivement  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ .

### II.3. Les origines des pertes dans les diélectriques

De la formule (8), on déduit que les pertes peuvent être induites par conduction. Cette conduction, traduit des interactions causées par les effets tunnels, la résistance (ohmique), et les effets électroniques. De même, les impuretés et les défauts dans les matériaux, ou encore les changements de phase peuvent aussi être à l'origine d'une part notable des pertes mesurées dans les matériaux diélectriques.

Par ailleurs, dans les matériaux diélectriques soumis à un champ électrique, le milieu se polarise. La relaxation du milieu polarisé est en réalité à l'origine de la plupart des pertes dans ces matériaux.

Selon l'échelle à laquelle on étudie l'édifice, les effets d'un champ électrique peuvent entraîner des polarisations de formes différentes :

- Au niveau macroscopique, les charges résiduelles se trouvant dans des domaines différents peuvent se déplacer au niveau de leurs interfaces lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique. Ces charges sont notamment dues aux impuretés et aux défauts cristallins des matériaux. La concentration de ces charges au niveau des défauts et des interfaces entraîne la formation d'une **polarisation par charges d'espace** ( $\vec{p}_c$ ) [11].
- Lorsqu'on applique un champ électrique dans un milieu ionique, les charges se répartissent dans deux sens différents en fonction de la direction et du sens du champ électrique. Ce phénomène induit **une polarisation ionique** ( $\vec{p}_i$ ).
- Dans les milieux polaires, il existe un champ électrique initial ( $\vec{E}_{init}$ ). Ainsi, même dans un milieu non soumis à un champ extérieur, le matériau possède une certaine polarité qui est due à **la polarisation dipolaire** ( $\vec{p}_o$ ).
- Sous l'action d'un champ électrique extérieur, les charges, présentes dans chaque atome (électrons et protons), se déplacent. Le nuage électronique des atomes est donc déformé ce qui induit **une polarisation électronique** ( $\vec{p}_e$ ).

- Enfin, entre deux atomes liés par des liaisons covalentes peut s'ajouter **une polarisation vibrationnelle** ( $\vec{p}_v$ ) liée à la différence d'électronégativité entre les deux atomes.

La polarisation dans un matériau est en réalité la somme de tous ces effets. Seule la polarisation électronique concerne tous les édifices électroniques, car les autres causes de l'augmentation de la polarisation peuvent être absentes selon la fréquence et le matériau étudié [12]. Ces phénomènes sont dépendants de la fréquence et ne jouent un rôle dans les matériaux que sur un certain spectre fréquentiel.

Par exemple, au-delà de quelques hertz, seules les polarisation dipolaires, électroniques et ioniques ont un impact sur les pertes diélectriques. En effet, à partir de quelques MHz, les dipôles ne parviennent plus à s'orienter selon la fréquence imposée par  $\vec{E}$ , ce qui entraîne la relaxation dipolaire du diélectrique. Entre les GHz et les THz, ce sont les ions qui sont incapables de suivre le mouvement imposé par la fréquence : il y a relaxation ionique. Enfin, à partir de  $10^{15}$  Hz, le mouvement des charges au sein du matériau est amorti ce qui entraîne la relaxation électronique [9]. A partir de  $10^{15}$  Hz, plus aucun phénomène dû à la polarisation ne peut suivre la fréquence imposée. En conséquence, les effets de pertes dus à la polarisation vont être de plus en plus minimisés. C'est pourquoi plus la fréquence augmente, plus la permittivité relative réelle ( $\epsilon'$ ) du matériau est faible [13].

Chaque apparition de ces phénomènes de relaxation entraîne des pertes dans le diélectrique. La Figure 3 [14] montre, l'impact sur la permittivité des divers effets induisant les pertes (relaxations et résonances).

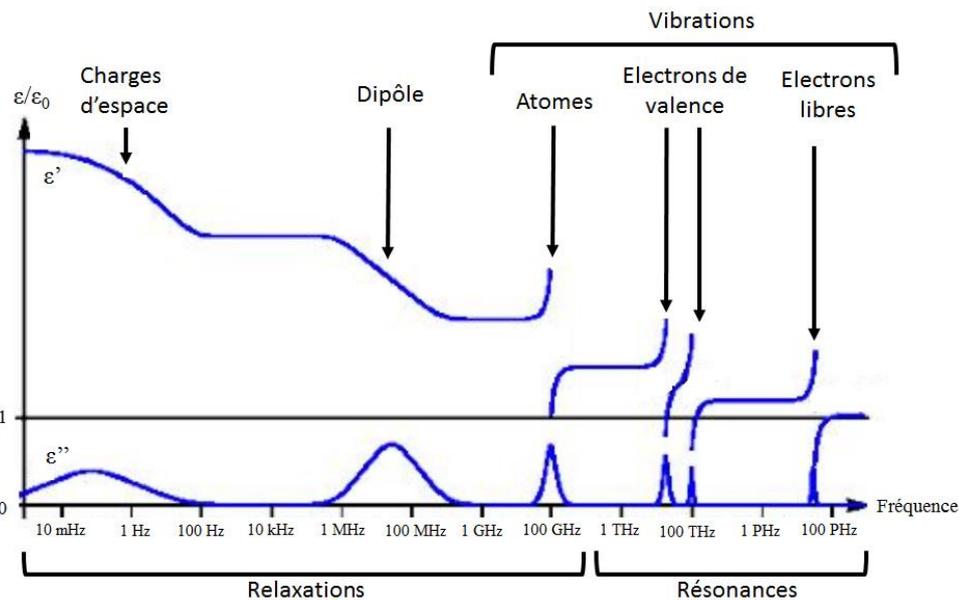


Figure 3. Variation de la permittivité relative réelle ( $\epsilon'$ ) et imaginaire ( $\epsilon''$ ) des matériaux diélectriques en fonction de la fréquence [14].

Comme on peut le voir, les relaxations de charges d'espaces (1 Hz), dipolaires (10 MHz) et électroniques ( $10^{15}$  Hz), entraînent une forte augmentation de la permittivité relative imaginaire du diélectrique ( $\epsilon'$ , en haut et  $\epsilon''$ , en bas).

La Figure 3 présente ainsi les effets des résonances, notamment des atomes vers 100 GHz. Ce phénomène, causé par la ro vibration des molécules autour des axes de rotation des atomes [15], [16] entraîne une certaine élévation des pertes des matériaux mesurés. Les résonances des électrons de valence et des électrons libres, qui interviennent pour des fréquences très élevées, peuvent aussi être la cause d'une élévation de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ .

En conclusion, les origines des pertes dues aux relaxations sont différentes selon que l'on se trouve dans le domaine RF (relaxation dipolaire) ou THz (vibrations des atomes). Dans les parties suivantes nous commencerons par nous intéresser à la fabrication et aux constituants du papier. Les caractéristiques de ces constituants, et notamment leurs impacts sur les pertes des papiers, seront ensuite étudiés en RF et THz. Enfin, nous présenterons les différentes techniques de mesure de papiers.

Les phénomènes entrant en jeu dans les origines des pertes étant très distincts, les méthodes de mesures, les résultats et les conclusions obtenus en RF et THz seront différents.

### III. Présentation des constituants du bois et du processus de fabrication du papier

Le papier est fabriqué à partir des fibres de bois, et sa fabrication nécessite de nombreuses étapes et traitements. Les fibres de bois employées sont, la plupart du temps, l'eucalyptus (qui représente le meilleur rendement de fibres), le bouleau, l'épicéa ou le pin. On peut séparer les types d'arbres en deux catégories : les feuillus (chêne, bouleau, peuplier, hêtre, eucalyptus, ...) et les résineux (pin, sapin, épicéa, ...). Les fibres des résineux sont plus longues (2 à 4 mm) et solides, on en fait un papier plus rigide. Celles des feuillus, quant à elles, sont plus complexes et présentent des tailles inférieures, (0,8 à 3 mm) et permettent d'obtenir un papier bien plus souple.

#### III.1. Les constituants du bois : cellulose, hémicellulose et lignine

Le bois est constitué d'une structure poreuse et fibreuse. C'est un matériau organique composé principalement de fibres de cellulose, étirées dans une matrice de lignine et d'hémicellulose qui augmentent la résistance aux compressions du matériau.

Cet assemblage de fibres de cellulose forme la structure cellulaire du bois qui, à plus grande échelle, prend la forme du bois que nous connaissons (cf. Figure 4 issue de [17]).

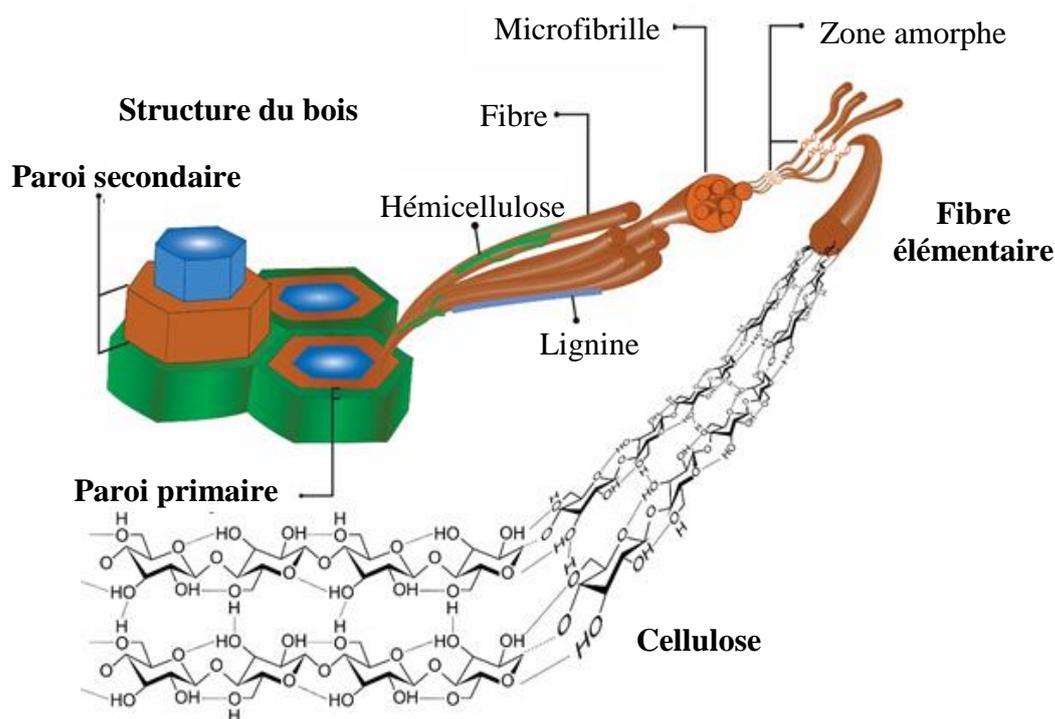


Figure 4. Anatomie de la fibre de cellulose et de ces divers composants [17].

Les fibres élémentaires (1,5-3,5 nm) forment les microfibrilles (10-30 nm) [18]. L'assemblage des microfibrilles entre-elles forment les fibres de cellulose (10  $\mu\text{m}$ ) qui, associées à la lignine et à l'hémicellulose forment les parois de la structure des fibres du bois (cf. Figure 5 tirée de [19]).

La fibre de bois est constituée de deux types de parois, une paroi primaire et une paroi secondaire. La première est un arrangement désordonné de microfibrilles de cellulose. La seconde est, quant à elle, divisée en trois sous-parties ; S1, S2 et S3 orientées hélicoïdalement dans des sens différents, d'une couche à l'autre, pour augmenter la résistance à diverses

sollicitations de la fibre. Les zones amorphes de la paroi secondaire de la fibre de cellulose sont constituées principalement d'hémicellulose et de lignine.

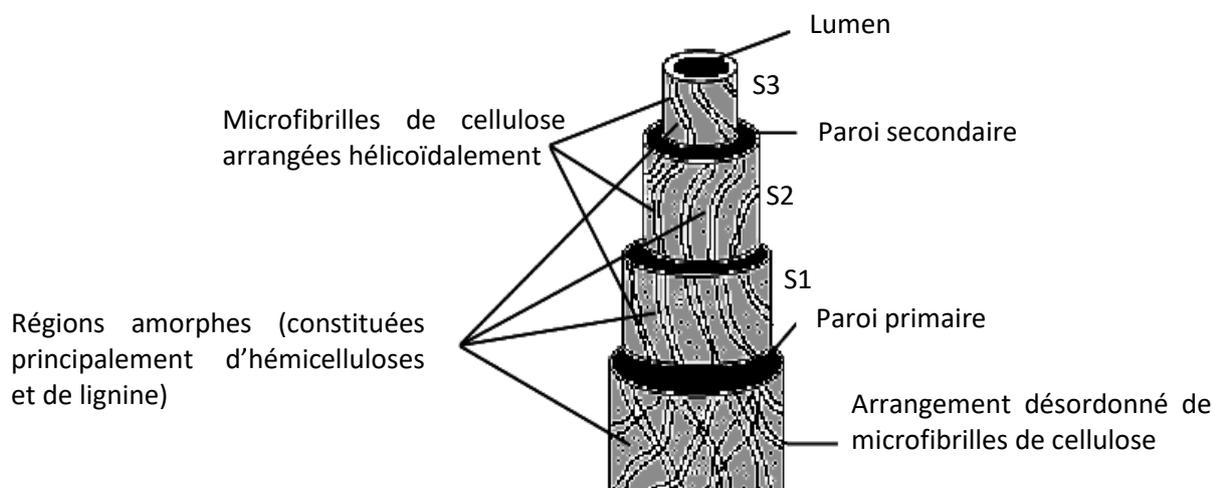


Figure 5. Schéma d'une fibre de bois [19].

La **cellulose** est un composé organique de formule chimique  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Polymère polysaccharide, il est constitué d'une centaine de répétitions du motif unitaire D-Glucose, reliées par des liaisons  $\beta(1 \rightarrow 4)$  [20], [21], constituant la chaîne de cellulose (à gauche sur la Figure 6, tirée de [22]). C'est un composant primordial de la structure de la paroi primaire de la fibre de cellulose et il est le polymère le plus abondant sur terre [23].

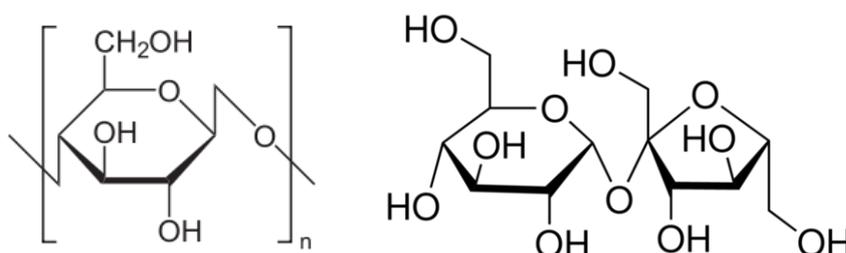


Figure 6. Molécule de D-Glucose formant le polymère de cellulose (à gauche) et molécule de sucrose (à droite) [22].

L'association en polymère du monomère de D-Glucose permet la formation de la cellulose. La cellulose provient principalement des végétaux tels que les plantes ou les arbres. Des animaux aquatiques comme le tunicier [24], ou encore des bactéries [25]–[27], peuvent en produire avec, dans certains cas, des taux de cristallinité très importants. La cellulose peut être traitée pour ensuite permettre la synthèse de dérivés chimiques comme par exemple, les nanocristaux de cellulose [28], les whiskers (nanoparticules allongées en forme de bâtonnets) [29], ou les films de cellophane [30].

La cellulose est un polymère **cristallin**. Or ce type de polymère est constitué de diverses chaînes de polymères qui s'arrangent en zones plus ou moins ordonnées : zones cristallines et amorphes. Ainsi, les zones cristallines sont des zones où les microfibrilles sont organisées dans une direction précise, donnant une grande résistance à la fibre. Les zones amorphes, à l'inverse, sont des zones désordonnées où les propriétés mécaniques de la fibre sont moindres (Figure 7 adaptée de [31]). Une diminution de la cristallinité de la cellulose, et donc une augmentation du nombre de zones amorphes, est synonyme d'une diminution de l'élongation des chaînes de cellulose, un regain en humidité accru après séchage, et une meilleure réactivité chimique [32].

Bien que l'origine de cette cristallinité ne soit pas précisément connue, cet agencement en zones ordonnées est dû à des interactions entre les groupements alcools de la molécule de D-Glucose (Figure 6) [33]. L'étude de ces domaines a commencé dès les années 1930 [34], cependant, l'existence des zones cristallines et amorphes n'a été bien déterminée qu'à partir de 1971 [35]. La méthode actuelle pour analyser le taux de cristallinité dans la cellulose est la diffraction des rayons X (DRX).

La cellulose du papier est très cristalline (Figure 7, tirée de [28]). Par exemple, la cellulose du coton présente en général une cristallinité de 70%, tandis que la cellulose Kraft, issue du traitement des copeaux de bois avec un mélange chaud d'eau, d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium ne l'est qu'à 65% [33]. La cellulose Avicel (PH-101, poudre de cellulose issue de procédés chimiques) est, quant à elle, cristalline à hauteur de 80% [36].

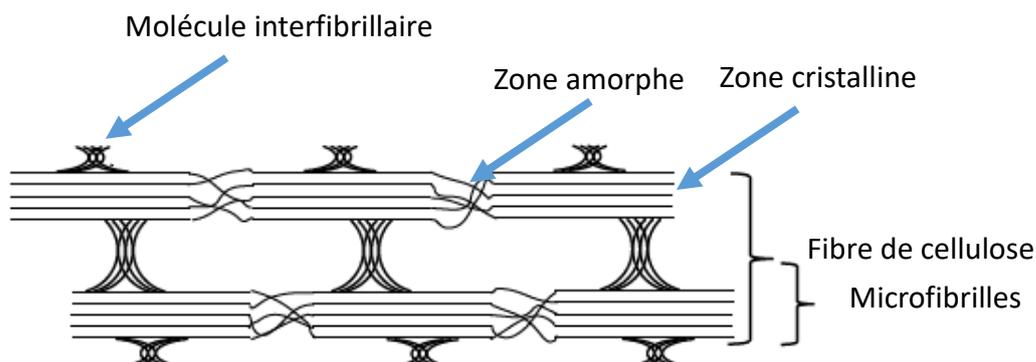


Figure 7. Représentation de l'organisation des zones amorphes et cristallines au sein d'une fibre [28].

**L'hémicellulose** est un polysaccharide présent dans la paroi cellulaire des fibres de cellulose de quasiment toutes les plantes. Tandis que la cellulose peut être cristalline, solide et résistante à l'hydrolyse, l'hémicellulose est un polymère amorphe présentant peu de résistance mécanique. Contrairement à la cellulose qui n'est constituée que du monomère de D-Glucose, l'hémicellulose est constituée de différents sucres tels que le xylose, le mannose, le galactose, le rhamnose ou l'arabinose. L'hémicellulose est un polymère branché : sa chaîne principale présente des ramifications en structure de « branche d'arbre » (Figure 8, tirée de [37]).

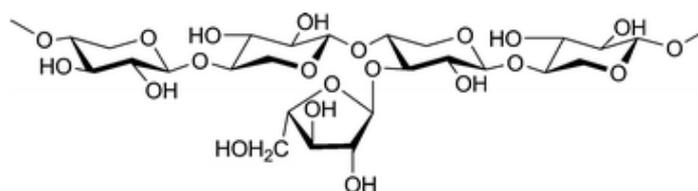


Figure 8. Structure de l'hémicellulose [37].

**La lignine**, qui sert de matrice dans les parois de la fibre de cellulose, est un composé couleur café, amorphe, et qui possède une structure moléculaire compliquée (Figure 9, tirée de [38]). Elle peut être définie comme un matériau polyphénolique, dérivant d'une polymérisation enzymatique déshydrogénante des trois principaux monolignols de la paroi cellulaire des fibres de cellulose. La lignine apporte des propriétés de résistance chimique à la paroi cellulaire, ainsi qu'une propriété antifongique importante, comparée aux autres composés organiques courants.

La structure de la lignine n'est pas identiquement définie pour tous les types de bois car elle dépend de la plante dont elle est issue.

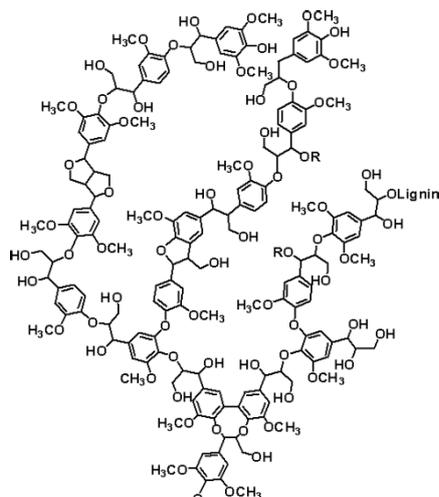


Figure 9. Structure possible de la lignine [38].

En fonction de l'essence, le bois est constitué principalement de ces trois composants, en proportion et/ou structure variable. Dans la nature, et pour certains composants issus de la biomasse, les proportions de ces divers composés sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Exemples de composition en cellulose, hémicellulose et lignine au sein de la biomasse.

<i>Matériaux lignocellulosiques</i>	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)
<b>Résineux</b>			
<i>Pin</i>	44,6	5,3-8,8	27,7
<i>Epicéa</i>	45	6,6	27,9
<i>Sapin de Douglas</i>	50	2,4-3,4	27,7
<b>Feuillus</b>			
<i>Acacia</i>	41,6	17,7	26,7
<i>Peuplier</i>	44,7	18,6	26,4
<i>Eucalyptus</i>	49,5	13,1	27,7
<b>Plantes</b>			
<i>Jute</i>	66	16	12
<i>Coton</i>	83	6	/
<i>Ramie</i>	72	14	0,6

Dans la fabrication du papier, seules les fibres de cellulose nous intéressent. Suivant le type de plante dont on va les tirer, nous allons avoir besoin de séparer plus ou moins d'hémicellulose et de lignine (dont les taux sont variables dans la nature). La quantité de fibres, celle des constituants indésirables, l'abondance du bois et la facilité d'exploitation sont les principaux critères de sélection des bois en papeterie.

### III.2. La fabrication du papier

Afin d'obtenir la cellulose pour l'industrie papetière deux solutions existent :

- Râper le bois afin de séparer les fibres les unes des autres, puis, par des procédés chimiques à haute température et haute pression, éliminer la lignine et séparer l'hémicellulose de la cellulose. La pâte de papier obtenue contient encore

quelques pourcents de lignine et d'hémicellulose, mais d'autres procédés permettent de les séparer définitivement.

- Recycler le papier/carton. Cette méthode permet une récupération de près de 96 % des fibres de cellulose.

La pâte ainsi obtenue est ensuite mélangée avec divers adjuvants, puis diluée dans de l'eau (procédé du pulpage). La pâte est ensuite raffinée (passage dans des rotors et stators) afin de réduire les fibres de cellulose en microfibrilles. Une étape de centrifugation permet l'élimination des produits lourds (sable, gravier). On dépose ensuite le reste de pâte sur une toile plastique percée de trous (matelas). Ce matelas possède à la base 80% d'eau, puis est séché par des étapes de pressage et de séchage. Enfin, le papier est couché (ajout de pigments) afin d'acquies totalement ses propriétés de surfaces finales (Figure 10, tirée de [39]).

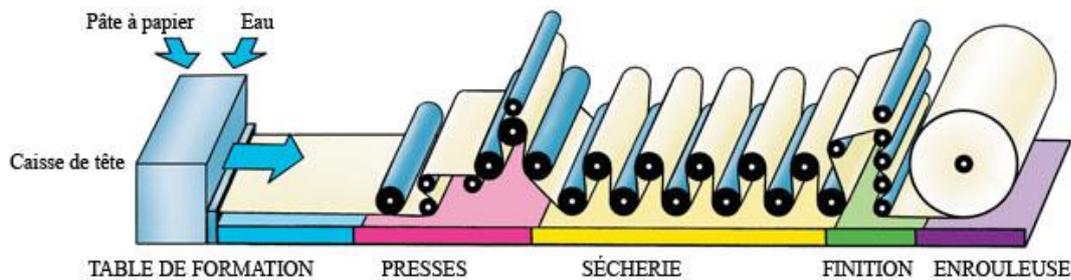


Figure 10. Fabrication du papier [39].

Comme nous l'avons dit, généralement lors de la fabrication du papier, des composés du bois tels que l'hémicellulose et la lignine sont séparés des fibres de cellulose. Cependant, pour des applications simples ou ne nécessitant pas un cahier des charges complexes, ces composés peuvent être conservés pour améliorer la souplesse du papier, ou encore ses propriétés d'imprimabilité [40], [41].

Suivant l'origine du bois et le niveau de traitement mécanique subi par les fibres de cellulose, celles-ci peuvent présenter différentes tailles, diamètre et cristallinité. La cellulose étant cristalline, le papier l'est aussi.

Suivant l'application envisagée, un papier peut se voir associer des charges minérales et des pigments pour améliorer son opacité [42], ses propriétés de surface et sa couleur. Généralement, les pigments seront déposés en surface du papier, tandis que les charges (dioxyde de titane, Calcite, Kaolin et Talc) avec leurs granulométries plus grossières, vont se retrouver au cœur du papier.

Des liants (polyéthylène, polystyrène-butadiène, alcool polyvinylique, etc...) peuvent aussi être associés au matériau pour améliorer la structuration du papier, son hydrophobie et son état de surface [43], [44]. Cependant, plus la quantité de liant est grande, plus il est difficile de recycler le papier à cause de l'origine pétrolière de ce type d'adjuvant.

Le papier de référence, auquel sera comparé la grande majorité de nos mesures, a été choisi parmi la gamme de production du Centre Technique du papier. C'est un papier dit « Buvard », ne contenant que de la cellulose et aucun adjuvant (ex : charges ou liants), de grammage 80 g/m<sup>2</sup>, et d'épaisseur moyenne mesurée à 120 μm.

Afin de visualiser la morphologie de notre papier buvard de référence, nous avons effectué des photographies au microscope. La Figure 11 et la Figure 12 présentent respectivement les images du diamètre et de la longueur d'une fibre de cellulose du papier buvard de référence.

La plupart des fibres visibles sur ces images sont extrêmement entrelacées. Il est donc difficile d'en évaluer la longueur. Cependant certaines fibres en surface permettent cette estimation. Comme énoncé précédemment, (partie III du Chapitre 1), les fibres de cellulose ont des diamètres de l'ordre de 6 à 16  $\mu\text{m}$  (Figure 11), et des longueurs de l'ordre du millimètre (0,2 à 5 mm) (Figure 12).

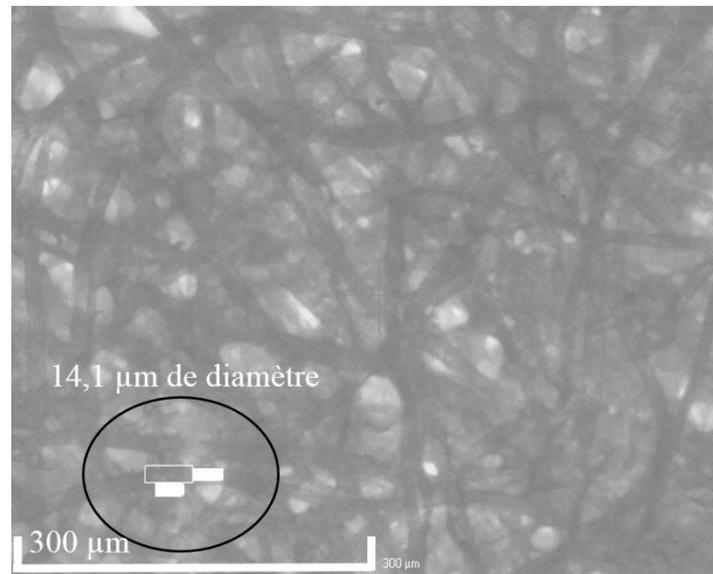


Figure 11. Photo au microscope du buvard montrant spécifiquement le diamètre d'une fibre.

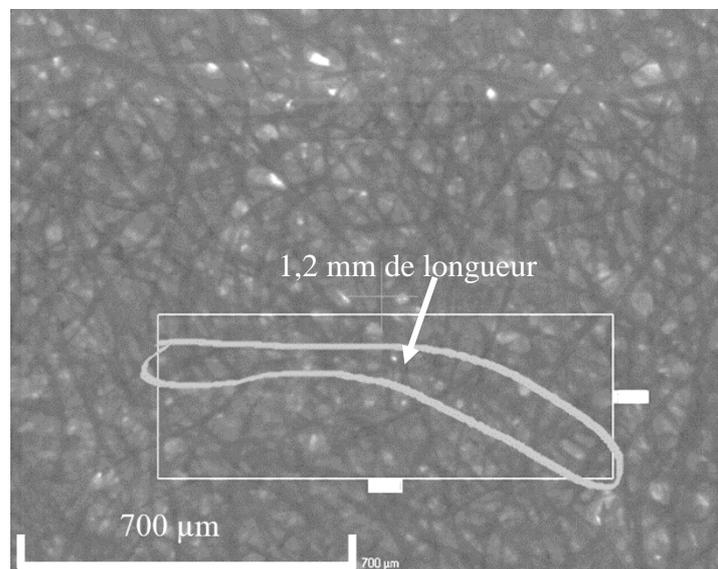


Figure 12. Photo au microscope du buvard montrant spécifiquement la longueur d'une fibre.

On peut observer le caractère très poreux de ce papier. Ces images montrent explicitement qu'un papier est constitué d'une grande quantité d'air, généralement de 60%. Cette quantité dépend de son niveau de calandrage : passage sous des calandres mécaniques pour réduire son épaisseur et augmenter la densité de cellulose dans la feuille (cf. chapitre 1, partie IV.2).

Par ailleurs, un papier possède un sens machine : on définit le sens machine comme le sens dans lequel la pâte à papier est étirée lorsque l'on sèche celle-ci lors de sa fabrication. Cela

entraîne un sensible alignement des fibres dans la direction machine. Lorsque l'on déchire un papier, on peut, en effet, remarquer une direction dans laquelle le déchirement est plus simple. Pourtant, comme on le voit sur ces images, l'agencement des fibres reste très aléatoire et ce sens machine est peu visible au niveau microscopique.

Un papier est donc un matériau poreux et fibreux. Par ailleurs, le papier tend spontanément à interagir avec la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère. Suivant le taux d'humidité atmosphérique, un papier simple sera donc composé de cellulose, d'air et de plus ou moins d'eau (jusqu'à 20% en masse [45]).

Dans le cas général, le papier est un matériau très complexe constitué de différents composants : charges, liants, air, eau et fibres de bois (Tableau 2). Ces dernières se déclinent en cellulose (cristalline ou non), lignine et hémicellulose.

Tableau 2. Quantité des différents composants du bois et du papier dans le buvard de référence.

<i>Composants</i>		<b>Quantité en volume</b>
<i>Composant du bois</i>	Cellulose	35-45%
	Hémicellulose	0-5%
	Lignine	0-5%
<i>Composant du papier</i>	Charges	0-5%
	Liant	0-5%
	air	55-65%
	Eau	0-10%

Durant notre étude le buvard de référence présentera une quantité de cellulose variant entre 35 et 45%. Le buvard de référence n'étant par ailleurs constitué que d'air dans un état sec, la quantité d'air variera entre 65 et 55% (cf. chapitre 2, partie II.1). Lorsque le papier sera placé en atmosphère humide, sa quantité d'eau (0-10%) augmentera au détriment de celle de l'air. Enfin, dans le cadre de nos études, le buvard sera amené à être transformé physiquement et chimiquement, afin de lui insérer des charges, des liants et des poudres d'hémicellulose et lignines à hauteur de 5% en masse, en moyenne.

Le papier est donc un matériau complexe. Les divers constituants qui le composent et l'impact de leurs caractéristiques physico-chimique peuvent être à l'origine des nombreuses pertes mesurées en RF et THz.

## IV. Etat de l'art : origines des pertes dans les papiers et dans ses constituants

Avant de commencer notre étude des papiers, il convient d'établir, pour les différents constituants, l'état de l'art concernant leurs propriétés diélectriques et de leurs impacts sur les pertes des papiers. Après avoir fait état des connaissances actuelles sur les propriétés des papiers, et les travaux ayant cherché à diminuer ses pertes, cette partie s'attachera à résumer les résultats bibliographiques obtenus sur l'impact de la densité des papiers, de la cellulose (longueur de fibre, orientation cristallinité), des autres constituants issus du bois (lignine et hémicellulose), des charges, des liants et de l'humidité dans les papiers sur ses pertes diélectriques.

### IV.1. Le papier

Le papier est un matériau connu depuis des siècles. Ses caractéristiques diélectriques ( $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ ) ont été déterminées aux moyens de diverses techniques : en RF, il a premièrement été caractérisé par C. Metaxas et J. L. Driscoll et par P. L. Jones et J. Lawton en 1974 [46], [47]. Dès 1982, G. Torgovnikov a par exemple présenté les propriétés diélectriques de trois types de papiers différents caractérisés à l'aide de la méthode des **guides d'ondes** [48].

Entre autre, I. Carath, en 2014 [5], a montré dans sa thèse, les résultats des mesures de six papiers obtenus avec la méthode des **lignes de transmission** et avec celle des **cavités résonantes**. De même, A. Niembro, en 2015 [49], dans sa thèse, a présenté les résultats des mesures de trois autres papiers à l'aide d'une **cavité différente**.

Les propriétés diélectriques et la description des papiers mesurés sont données dans le Tableau 3. Les propriétés diélectriques des papiers obtenues, par les **trois méthodes**, sont en général très proches. Les papiers présentés ont des paramètres qui varient entre 2 et 3,3 pour  $\epsilon'$  et qui varient entre 0,07 et 0,5 pour  $\epsilon''$ . En moyenne, un papier présente une permittivité relative réelle proche de 2,2 et une permittivité relative imaginaire de l'ordre de  $10^{-1}$ .

Par ailleurs, les pertes, associées à la permittivité relative imaginaire ( $\epsilon''$ ), sont en général plutôt élevées. Cependant, jusqu'à présent, peu de travaux ont cherché à améliorer les propriétés diélectriques des papiers dans le domaine RF. La technique la plus couramment utilisée afin d'améliorer les propriétés des matériaux celluloseux, a été de les imprégner d'une huile aux meilleures propriétés diélectriques. Nous pouvons par exemple citer J.B. Whitehead qui en 1933 déjà tentait d'imprégner du papier avec des huiles pour réduire ses pertes (à quelques dizaines de kHz) [50]. En 1962, R. Bartnikas a continué ces travaux, aux mêmes fréquences, en imprégnant du papier pour une application sur des câbles électriques [51]. L. M. Dumitran [52], a plus précisément étudié les variations des propriétés diélectriques de papiers imprégnés d'huiles végétales ( $10^{-3}$  -  $10^3$  Hz). Il a notamment montré une corrélation entre les résultats et la « protection des papiers » à l'eau. Ces résultats n'ont cependant été obtenus qu'aux basses fréquences et pas dans le domaine RF que nous étudions. Nous n'avons pas trouvé d'étude dont l'objectif était de diminuer les pertes des papiers en RF.

Tableau 3. Propriétés diélectriques et caractéristiques physiques de quelques papiers obtenues en RF par trois méthodes de mesures différentes ( $\emptyset$  correspondant à un manque d'information).

Méthode de mesure	Type d'échantillon	$\epsilon'$	$\epsilon''$	Fréq	réf
Guide d'onde	Papier « tissé blanc », 80 g/m <sup>2</sup> , 0,61 de densité et 10% de charges.	2,8	0,5	930 MHz	[46], [47]
	Densité : 0,85 g/cm <sup>3</sup> , pulpe de conifère sans charges à 2% de pourcentage d'eau dans le papier	3,3	0,1	1 GHz	[48]
	Densité : 1 g/cm <sup>3</sup> , Atmosphère à 10% d'humidité.	2,7	0,19	3 GHz	[48]
	Papier témoin sans huile	2,5	0,18	1 GHz	[48]
Lignes de transmission	Papier mat pour électronique imprimée (180 $\mu$ m)	2,65	0,1	2,47 GHz	[5]
	Papier brillant pour électronique imprimée (203 $\mu$ m)	2,55	0,12	2,47 GHz	[5]
	Carton type FBB (493 $\mu$ m)	2,24	0,10	2,47 GHz	[5]
	Papier type étiquette (48 $\mu$ m)	2,16	0,04	2,47 GHz	[5]
	Papier type étiquette collé sur carton type FBB (548 $\mu$ m)	2,00	0,12	2,47 GHz	[5]
	Couche barrière sur étiquette collée sur le carton (556 $\mu$ m)	2,22	0,14	2,47 GHz	[5]
Cavité résonante	Papier mat pour électronique imprimée (180 $\mu$ m)	2,65	0,21	2,47 GHz	[5]
	Papier brillant pour électronique imprimée (203 $\mu$ m)	2,55	0,25	2,47 GHz	[5]
	carton type FBB (493 $\mu$ m)	2,24	0,2	2,47 GHz	[5]
	Papier type étiquette (48 $\mu$ m)	$\emptyset$	$\emptyset$	2,47 GHz	[5]
	papier type étiquette collé sur carton type FBB (548 $\mu$ m)	2,00	0,28	2,47 GHz	[5]
	Couche barrière sur étiquette collée sur le carton (556 $\mu$ m)	2,22	0,24	2,47 GHz	[5]
	$\emptyset$	2,70	0,08	2,4 GHz	[49]
	$\emptyset$	2,70	0,07	2,4 GHz	[49]
	$\emptyset$	2,70	0,08	2,4 GHz	[49]

Les premières mesures de propriétés de papiers dans la gamme THz ont été réalisées dès 1986 [53] (Université Laval, Québec). Ces mesures ont été effectuées sur des papiers journaux entre 2,5 et 4,2 THz. Plus récemment de nombreux travaux font état des études sur divers papiers : papiers journaux [54], papiers Origami [55], papiers brillants chargés de TiO<sub>2</sub> [56], ou papiers standards pour photocopieuses [57]. Le Tableau 4 résume les propriétés diélectriques mesurées de ces divers papiers. La même méthode, THz-TDS a été appliquée pour mesurer les propriétés des papiers.

Tableau 4. Propriétés diélectriques et caractéristiques physiques de quelques papiers obtenues par spectroscopie THz-TDS et par différentes équipes [54-57].

Méthode de mesure	Type d'échantillon	$\epsilon'$	$\epsilon''$	Fréq	réf
Spectroscopie THz-TDS	Papier journal (80 $\mu\text{m}$ )	1,7	0,19	2,5 THz	[54]
	Papier journal (80 $\mu\text{m}$ )	1,8	0,2	3,1 THz	[54]
	Papier journal (80 $\mu\text{m}$ )	2	0,22	4,2 THz	[54]
	Papiers Origami	2,04	0,14	0,3 THz	[55]
	Papiers Origami	2,15	0,22	0,6 THz	[55]
	Papier brillant et lisse	2,35	0,1	0,3 THz	[56]
	Papier brillant et lisse	2,29	0,13	1 THz	[56]
	Papier brillant et lisse	2,29	0,17	1,5 THz	[56]
	Papiers standards secs	2,1	0,025	0,4 THz	[57]
	Papiers standards secs	2,05	0,1	1 THz	[57]

Les propriétés diélectriques des papiers semblent généralement être comprises entre  $\epsilon' = [1,7 - 2,35]$  et  $\epsilon'' = [0,1 - 0,22]$ .

Le papier standard, à 0,4 THz, présente, lorsque sec, une permittivité relative imaginaire (0,025) nettement inférieure à celle obtenue sur des papiers humides (Newsprint, origami et brillant). Cela suggère que l'humidité a un fort impact sur les pertes des papiers.

Plus généralement, la mesure des matériaux celluloseux a fait l'objet de nombreuses recherches en THz. Ainsi, l'adaptabilité de la méthode de mesure de spectroscopie THz-TDS a mené au développement d'un capteur en ligne sur machine à papier. Ce système est capable de mesurer simultanément l'orientation des fibres (anisotropie), le grammage et l'humidité [58]–[62] du papier sur la ligne de fabrication. Actuellement, de nouveaux capteurs d'humidité, sur le même principe, sont développés par PMV Darmstadt [63]. Enfin, Honeywell (fabricant de jauges pour machines à papier) vise aussi le développement d'un capteur en ligne pour mesure d'humidité et d'épaisseurs [64]. Ces capteurs ne semblent pas avoir atteint le stade de l'industrialisation. P. Mousavi, en 2014, dans sa thèse [57], a cherché à construire un capteur détectant le taux de charges et l'épaisseur d'un papier. A partir de mesures il a appliqué le modèle de milieu effectif (MME) de Bruggeman, et déterminé les variables nécessaires à automatiser la mesure. Cependant, peu d'études se sont intéressées aux moyens de réduire les pertes des papiers que l'on mesure en THz, car les objectifs des industriels visent avant tout à déterminer les caractéristiques des papiers, pas à réduire ses pertes.

Il semble donc en RF et THz que les permittivités relatives réelles et imaginaires des papiers soient connues. Cependant, une étude poussée des origines des pertes dans les papiers est nécessaire.

## IV.2. L'air

En papeterie, la densité définit la quantité d'air dans un papier. Celle-ci dépend du type de cellulose, de la taille des fibres, et enfin, de la durée de la lamination du papier sur la ligne de production. Plus un papier est dense, moins il a d'air en volume.

En RF et THz, la permittivité relative réelle de l'air ( $\epsilon'$ ) est égale à 1 et sa permittivité relative imaginaire ( $\epsilon''$ ) est nulle. Cela signifie que, si on augmente la quantité d'air dans un papier, et donc que l'on diminue sa densité, la permittivité relative du papier va diminuer.

En RF, les propriétés diélectriques de papiers secs dont les densités variaient entre 0,6 et 1,2 g/m<sup>3</sup> ont été étudiées par Peskovets et al. en 1975 [48]. Il a travaillé sur des papiers entre 10<sup>2</sup> et 10<sup>10</sup> Hz. L'évolution des propriétés diélectriques à 1 GHz des papiers en fonction de leur densité, tirée de ces résultats, est présentée dans le Tableau 5.

Tableau 5. Propriétés diélectriques des papiers en fonction de leur densité @ 1GHz [48].

Densité (g/m <sup>3</sup> )	@1 GHz	
	$\epsilon'$	$\epsilon''$
0,6	1,8	0,045
0,8	2,2	0,07
1	2,5	0,09
1,2	2,9	0,13

On constate que la permittivité relative réelle et imaginaire du papier augmentent avec la densité. On observe aussi que  $\epsilon'$  passe de 1,8 à 2,9 lorsque la densité est doublée. Dans le même temps,  $\epsilon''$  a été multipliée par trois. Ainsi, comme attendu, plus il y a d'air dans un papier, meilleures sont ses caractéristiques du point de vue des pertes.

En THz, des résultats identiques ont été observés par M. Hamdi [6]. Il a étudié des papiers ayant subi de 0 à 4 passages dans un système de calandrage.

Le système de calandrage consiste principalement à faire passer un film ou un papier entre deux cylindres rotatifs. L'objectif principal est d'obtenir un film plus lisse et lustré, mais on peut aussi réduire l'épaisseur de l'échantillon et augmenter sa densité (Figure 13).

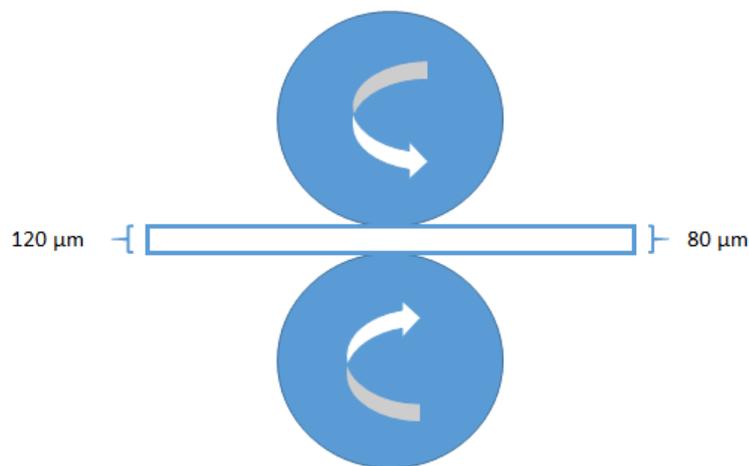


Figure 13. Schéma de principe du calandrage.

M. Hamdi a ainsi mesuré trois papiers différents : BSKP 33 (Bleached Softwood Kraft Pulp), BSKP 47 et CTM (Chemical Thermomechanical Pulp) à trois niveaux de calandrages différents (Papier de base, papier après un passage et papier après quatre passages), dont les densités étaient croissantes avec le taux de calandrage. Les résultats de ces mesures, à 300 GHz, sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6. Permittivité des papiers en fonction du taux de calandrage 300 GHz [6].

Densité (g/m <sup>3</sup> )	@300 GHz		
		$\epsilon'$	$\epsilon''$
BSKP 33	Non cal.	2,16	0,16
	1 nip	2,22	0,14
	4 nip	2,34	0,2
BSKP 47	Non cal.	1,99	0,19
	1 nip	2,37	0,17
	4 nip	2,4	0,31
CTM	Non cal.	1,54	0,09
	1 nip	1,93	0,14
	4 nip	2,1	0,15

Pour chaque papier, lorsque le taux de calandrage croît,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  augmentent. Plus on augmente le nombre de calandrages, plus la densité du matériau augmente et donc sa quantité d'air diminue.

Comme en RF, il semble bien qu'il y ait une tendance à l'augmentation de la permittivité relative imaginaire des papiers, et donc des pertes, lorsque la quantité d'air dans les papiers diminue.

Pourtant, si les résultats précédents ont montré une diminution notable de la permittivité des papiers lorsque leur densité diminue, certaines études ont montré, en THz, que la porosité (plus un papier est dense plus la porosité diminue) entraînait une augmentation de la permittivité relative réelle de tablettes de cellulose microcristalline [65], ce qui est en contradiction avec les conclusions précédentes.

En conclusion, la plupart des études montrent qu'accroître la quantité d'air dans les papiers à un intérêt certain pour réduire les pertes dans les papiers en RF et THz. Cependant, une étude a montré que dans le cas de cellulose microcristalline, augmenter la quantité de pores et leurs tailles pouvaient, entraîner une augmentation des pertes. Il nous faudra donc évaluer dans notre cas si cet effet est négligeable ou non en RF et THz.

### IV.3. Les composants du bois

#### IV.3.1. La cellulose

En RF, la mesure des propriétés diélectriques de la cellulose a surtout été étudiée dans la bande basse des RF, jusqu'à 10<sup>8</sup> Hz [48], [66], [67]. Les propriétés de la cellulose pure à 1 GHz ont cependant été étudiées par Norimoto, en 1976. Il a déterminé les propriétés de la cellulose du bois, à 20°C :  $\epsilon = 3,8 - i.0,19$  [68].

En THz, Guo et al. ont mesuré des films de cellulose issus de bactéries [69]. A 500 GHz, ils ont montré que les films présentaient les propriétés suivantes :  $\epsilon' = 2,3$ ,  $\epsilon'' = 0,3$ . Carnio et al. ont évalué les propriétés de diverses celluloses nanocristallines entre 500 GHz et 1,4 THz. Les paramètres des films variaient entre 2 et 4 pour  $\epsilon'$  et 0,17 et 0,3 pour  $\epsilon''$  [70]. Fischer et al [71]. et Lee et al. [72] ont évalué l'absorption ( $\alpha$ ) de la cellulose à 1 THz à, respectivement, 15 cm<sup>-1</sup> et 20 cm<sup>-1</sup> ce qui, pour une permittivité relative réelle de 3, équivaut respectivement à une permittivité relative imaginaire de 0,17 et 0,2. Une autre étude, menée par B. Fischer [73], a d'ailleurs montré que des polymères à base de cellulose présentaient les propriétés suivantes :

$\epsilon' = 3$ ,  $\epsilon'' = 0,19$ , à 800 GHz. Ainsi, les propriétés de la cellulose sont en moyenne de l'ordre de  $\epsilon' = 3$  et  $\epsilon'' = 0,2$  à 1 THz.

Pastorelli et al. [74] ont effectué des mesures sur des celluloses estérifiées (substitution de groupements esters à la place des groupements alcools). Ils montrent notamment que la nitrocellulose absorbe moins que l'acétate de cellulose. On pourrait donc supposer que les celluloses estérifiées ont une absorption réduite du fait de la substitution des groupements alcools (-OH) par des esters.

En conclusion, la littérature rend compte de propriété de la cellulose de, en moyenne,  $\epsilon = 3,8 - i.0,19$  à 1 GHz et de  $\epsilon = 3 - i.0,2$  à 1 THz. Des études ont montré, notamment en THz que transformer la cellulose pouvait permettre de diminuer les pertes. Quoiqu'il en soit, la cellulose semble présenter diverses formes et comportements selon son origine. Pour cette raison nous devons déterminer précisément les caractéristiques de la cellulose de nos papiers, et les comparer à celles de la littérature.

#### IV.3.2. Propriétés physiques de la cellulose

La cellulose peut apparaître, notamment dans les papiers, sous différentes formes. Les fibres peuvent être de longueurs diverses, leur orientation peut changer suivant que le papier est fabriqué sur une machine à papier ou en laboratoire et la cellulose peut être plus ou moins cristalline. Les parties suivantes vont donc s'intéresser à l'impact de ces caractéristiques sur les pertes des papiers.

##### IV.3.2.1. La longueur des fibres

Durant le procédé de fabrication du papier, la pâte est écrasée, les fibres de cellulose sont raccourcies. Il nous faut donc déterminer si cela peut avoir un impact notable sur les pertes des papiers, et si des études l'ont déjà démontré.

Des tests menés par Flate et al., à des fréquences allant de  $5.10^4$  à  $1,5.10^7$  Hz, ont montré, pour une humidité de l'air inférieure à 12%, que les propriétés diélectriques des papiers étaient indépendantes de la longueur des fibres [48]. Cependant, d'autres résultats à des fréquences et des taux d'humidité supérieurs, menés par Peskovets et al., ont montré que multiplier la taille des fibres par 4,4 avait permis de réduire les pertes de 13 à 15% (à 1 GHz) [48].

En THz, l'effet de la longueur des fibres au sein de la feuille sur l'absorption d'une onde THz n'est pas clairement établi. Kurabayashi et al. [75] rapportent peu d'effet de la taille des fibres, sauf pour les hautes fréquences : meilleure transmission pour des fibres « longues » ( $>100 \mu\text{m}$ ) pour des fréquences supérieures à 5 THz. Kurabayashi et al. [76], encore, trouvent des absorptions différentes pour des feuilles réalisées à partir de fibres cellulosiques coupées à différentes longueurs : l'absorption est maximale pour des fibres coupées à 0,2 mm (fibres de coton). Mais l'effet de la taille des fibres reste peu clair et dépendant de la fréquence. Il est possible également que la taille des fibres modifie d'autres paramètres tels que la porosité, voire la taille des pores, ce qui complique l'interprétation.

L'effet de la longueur des fibres sur le comportement diélectrique n'est pas clairement défini. Il s'agira donc, dans nos études de précisément évaluer son impact sur les pertes des papiers. Notamment, nous analyserons le comportement diélectrique de 4 papiers fabriqués à partir de fibres de longueurs différentes.

#### IV.3.2.2. L'orientation des fibres

Comme nous l'avons dit, le papier possède un sens machine. C'est la direction selon laquelle il est étiré lors de sa fabrication. Les fibres s'alignent selon un angle précis. La résistance du papier diminue parallèlement à celui-ci.

En RF, G. Torgovnikov [48], en analysant les résultats des mesures de Metaxas et al., a montré que les permittivités relatives réelles des papiers étaient de 1,4 à 2,5 fois plus grandes lorsque le papier est mesuré dans le sens parallèle au sens machine que dans le sens perpendiculaire. Cependant, la plupart des résultats donnés dans la littérature ne font pas mention du sens suivant lequel les papiers ont été mesurés [48].

D'après Reid et al. [77] le papier est biréfringent dans la gamme THz. L'absorption THz peut donc servir à mesurer l'orientation des fibres dans la feuille. Si l'onde est polarisée, l'absorption d'un papier orienté est minimale lorsque les fibres sont perpendiculaires au plan de polarisation, et maximale lorsque les fibres sont parallèles au plan de polarisation.

Normalement, un matériau isotrope a une absorption plus forte si l'onde est polarisée. On pourrait mesurer ainsi l'anisotropie de la feuille [60], [62].

Cela veut dire, qu'à priori, il faut faire attention à l'orientation de la feuille lors de la mesure THz (sens marche/sens travers). Ceci est important pour la mesure des papiers industriels ou formettes dynamiques car ils sont toujours orientés. En général, ce sont les « formettes » classiques, notamment issues du repulpage du buvard, qui sont isotropes.

L'impact de l'orientation des fibres n'étant pas parfaitement quantifié, il nous faudra donc déterminer l'impact de l'orientation de la feuille de papier sur les propriétés des papiers en THz et RF. Cette étude devra être effectuée de prime abord, car elle déterminera le protocole de mesure de nos échantillons.

#### IV.3.2.3. La cristallinité

Un papier, constitué de cellulose cristalline présente un pourcentage de cristallinité qui peut varier selon l'origine de la cellulose, du raffinage et des traitements subis.

En RF, aucune étude n'a étudié l'impact de la cristallinité de la cellulose sur les papiers.

En THz, Kurabayashi et al. montrent que la cellulose amorphe (Rayonne) absorbe moins que la cellulose plus cristalline (coton) [78]. Toutefois Dunayevskiy et al. [79] observent peu de différence d'absorption entre le coton (cristallin) et la rayonne (amorphe). De même, les films de CNC (Cellulose NanoCristalline, obtenus par hydrolyse acide) ont des pertes comparables à celles des papiers, sans présenter les pics caractéristiques de la cellulose [70]. Dans cette étude, le film de pâte à dissoudre (constitué à priori majoritairement de cellulose amorphe) présente des pertes plus faibles que les films de CNC (à priori hautement cristallins).

Généralement, des études ont montré que les sites alcool de la cellulose présentaient un moment dipolaire plus grand dans les zones amorphes de la cellulose [80]. En conséquence, puisqu'un plus grand moment dipolaire, entraîne nécessairement une plus grande mobilité des groupements soumis à une onde électromagnétique, les pertes diélectriques des papiers pourraient être différentes avec l'augmentation de la cristallinité.

L'impact de la cristallinité n'est donc pas parfaitement clair en THz et inconnu en RF. Des formettes constituées de différents taux de cristallinité seront donc mesurées et analysées afin de déterminer son impact sur les pertes des papiers.

### IV.3.3. Les autres composants du bois

Lors de la fabrication des papiers, les autres constituants du bois sont séparés de la cellulose et de la pâte à papier. A basse fréquence, des chercheurs se sont interrogés sur l'intérêt à conserver ces constituants pour modifier les propriétés diélectriques des papiers [48].

#### IV.3.3.1. La lignine

En RF, Norimoto et al. ont étudié les propriétés des lignines jusqu'à  $10^6$  Hz [48]. Malheureusement aucune étude n'a été menée dans une plage de fréquence plus élevée.

En THz, Su et al. ont étudié des lignines issues de feuilles de tabac. Les résultats, obtenus sur toute la bande de fréquence en THz, sont compilés dans le Tableau 7 [81]. Ils sont comparés aux propriétés diélectriques, que la littérature nous a donné, de la cellulose.

Tableau 7. Propriétés diélectriques de la lignine comparées à celles de la cellulose @1 THz.

<i>Constituant du papier</i>	$\epsilon'$	$\epsilon''$
<i>Lignine (Su et al.) @1 THz</i>	3	0,32
Cellulose (moyenne des publications)@1 THz	3	0,2

Comme on peut le voir, les permittivités réelles de la lignine et de la cellulose restent très comparables. Les permittivités relatives imaginaires ( $\epsilon''$ ) sont visiblement 50% plus importantes pour la lignine que pour la cellulose. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Trafela et al. pour des fréquences supérieures à 700 GHz [82], [83]. Insérer ce genre de composé dans un papier, semble donc ne pas être d'un grand intérêt, car on remplacerait un matériau dont les permittivités relatives réelles et imaginaires sont plus faibles (cellulose), par un matériau dont les permittivités relatives sont supérieures (lignine).

#### IV.3.3.2. L'hémicellulose

Aucune étude ne rapporte de mesures RF et THz sur des hémicelluloses (xylanes ou mannanes). Des études ont bien été menées sur des papiers mélangés à de la lignine et du xylane mais seulement pour des fréquences faibles (quelques Hertz) [48].

En conclusion, peu d'études ont été effectuées sur l'impact des lignines et des hémicelluloses sur les papiers en RF. En THz, seule une catégorie de lignine a été étudiée. Dans ce travail, nous étudierons avec plus de précision les propriétés des lignines et partiellement celles des hémicelluloses, qui posent des problèmes de mise en œuvre. Ensuite, en fonction des résultats obtenus, nous évaluerons leur impact si on les insère dans un papier.

## IV.4. Les charges minérales

Les papiers sont souvent associés à des charges pour augmenter leur opacité et épaisseur (aspect de la structure du papier observable par transparence). Nous nous intéressons ici à l'état de l'art sur leur impact vis-à-vis des propriétés diélectriques des papiers.

En RF, des papiers utilisés comme substrat pour des antennes ont fait l'objet d'études. Les travaux de Razali et al. [84] (2014) et de Varghese et al [85] (2011) ont ainsi montré l'intérêt d'ajouter des taux de charges variables dans les papiers pour contrôler la permittivité des antennes.

En THz, les papiers chargés ont été simplement étudiés par Trafela et al., sur des papiers historiques chargés [82], [83]. Ils ont observé une augmentation de la permittivité des papiers mesurés sans chercher à en comprendre l'origine, ni à la modéliser.

Aux vues de l'état de l'art sur l'impact des charges sur les matériaux cellulosiques en RF et THz, nous allons devoir étudier les permittivité relatives réelles et imaginaires de certaines charges couramment employées en papeterie, et étudier plus précisément leurs effets lorsqu'incorporées dans les papiers.

#### **IV.5. Les liants**

Les papiers sont généralement associés à des résines. En RF, des études ont été menées sur les liants des papiers afin d'observer s'ils pouvaient impacter les propriétés diélectriques de ceux-ci. Les résultats ont montré qu'ajouter des liants permettait d'accroître simultanément  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  [86]. Malheureusement ces résultats n'ont été obtenus que jusqu'à  $10^5$  Hz.

M. Hamdi [6] a étudié les permittivités des liants PE (polyéthylène), latex (polystyrène-butadiène) et PVA (alcool polyvinylique) dans le domaine des THz. Il n'a cependant pas étudié l'impact de ces liants sur les permittivités relatives des papiers.

Je n'ai pas trouvé d'autres études en RF ou en THz étudiant les propriétés des liants dans les papiers. Il nous faudra donc mesurer les propriétés diélectriques de certains liants et évaluer leur impact sur les papiers.

#### **IV.6. L'eau**

Lorsqu'on étudie les papiers, on se rend vite compte que l'eau a un impact important. Pour une humidité ambiante de 50%, un papier absorbe près de 5% d'eau par rapport à son volume. Il est donc primordial d'évaluer son impact sur les pertes des papiers.

En RF, la plupart des études sur les papiers et l'eau sont des études quantitatives. Les études rapportent que les pertes sont grandement augmentées à cause de l'eau. A 1 GHz, près de 60% des pertes sont dues à l'eau d'après G. Torgovnikov [48]. Cependant, les effets de l'eau sont mesurés et analysés mais pas modélisés à des fins prédictives. S. Boutros [87] montre que l'origine de l'élévation des pertes dans un papier humidifié provient des groupement -OH de la cellulose, sans pour autant la quantifier précisément. V. M. Serdyuk [88], quant à lui, a modélisé la permittivité de l'eau liée à la cellulose par cinq variables mathématiques mais n'est pas parvenu pas à résoudre l'équation faute de données. Enfin, Ayoub et al. [89] ont montré l'impact de l'eau sur les pertes de cartons, cependant ils n'ont pas obtenu de modèle où le taux d'humidité est paramétré.

En THz, certains chercheurs ont mis en place des techniques de mesure de la quantité d'eau dans un papier, sur des lignes de production [63], [64] ou encore sur des feuilles d'arbres [90]. Il a été montré que l'humidité d'une feuille de papier a une influence majeure sur son absorption THz [91], [92]. P. Mousavi a déterminé une méthode de mesure empirique de la quantité d'eau dans les papiers grâce à la technique de THz-TDS [57], [64]. Sur les feuilles d'arbres, S. Hadjiloucas a mesuré une transmission divisée par deux entre une feuille sèche et humide [90]. Les études cependant sont limitées à la mesure des permittivités des papiers plus ou moins humides. Elles ne cherchent pas à l'expliquer ni à les réduire.

En conclusion en RF et THz il semble qu'entre 50 et 60% des pertes soient dues à l'eau d'après la littérature. Les études montrent bien l'impact important de l'eau sur les pertes des papiers mais il reste encore à les modéliser et à trouver un moyen de les réduire.

#### IV.7. Conclusion

Il existe, dans la littérature, de nombreuses mesures des pertes des papiers dans la gamme THz et RF. Il s'agit cependant, dans la plupart des cas, de mesures ayant pour but d'établir les propriétés des papiers. Très peu d'études font état de travaux concernant la réduction des pertes des papiers.

Le Tableau 8 présente si oui (✓) ou non (✗) l'impact des constituants sur les pertes des papiers (colonne de gauche) a été étudié en RF et THz, et si la réduction des pertes des papiers au travers de l'optimisation de ses constituants, a fait l'objet d'une prospection (colonne de droite).

Tableau 8. Résumé de l'état de l'art sur l'impact des constituants du papier sur ses pertes et sur la réduction des pertes des papiers au travers des constituants.

<i>Constituant</i>	<b>Impact du constituant sur les pertes du papier</b>		<b>Réduction des pertes des papiers en travaillant sur le constituant</b>	
	<b>RF</b>	<b>THz</b>	<b>RF</b>	<b>THz</b>
<i>Domaine de fréquence</i>				
<i>Porosité/air</i>	✓	✓	✓	✓
<i>Cellulose</i>	✓	✓	✗	✓
<i>Longueur des fibres</i>	✓	✓	✗	✗
<i>Orientation des fibres</i>	✗	✗	✗	✗
<i>Cristallinité</i>	✗	✗	✗	✗
<i>Lignine</i>	✗	✓	✗	✗
<i>Hémicellulose</i>	✗	✗	✗	✗
<i>Charges</i>	✓	✗	✗	✗
<i>Liants</i>	✗	✗	✗	✗
<i>eau</i>	✓	✓	✗	✗

La colonne de gauche montre que des papiers présentant en RF et THz des densités variables ont été étudiés. Il a été démontré que la quantité d'air avait un impact important sur les papiers. Plus un papier est dense, plus ses propriétés diélectriques sont augmentées, car la quantité d'air est réduite. Etant donné que la cellulose est le polymère le plus abondant sur terre, ses propriétés ont aussi été très bien analysées. Nous avons notamment vu que certains travaux observaient une diminution des pertes en RF et THz lorsque la taille des fibres diminuait. Concernant les autres constituants du bois et de la pâte à papier, la lignine a fait l'objet d'étude THz. Globalement, les conclusions sont que ses permittivités relatives réelles et imaginaires sont plus grandes que celles de la cellulose, et donc que l'ajout de lignine devrait augmenter les

perdes du matériau issus d'un mélange de cellulose et de lignine. En RF des travaux ont montré qu'ajouter des charges aux papiers pouvaient avoir un impact sur leurs permittivités ( $\epsilon'$  augmente avec le taux de charges).

Par contre, les informations provenant d'études visant à réduire les pertes des papiers en jouant sur les caractéristiques et le taux des constituants sont limitées. Des études sur la porosité des papiers ont montré que la densité pouvait être un atout majeur dans la réduction des pertes en RF et THz. En THz seule une étude a montré que les pertes des papiers pouvaient être diminuées en substituant les groupement alcools par des groupement esters. Cette piste (partie droite du Tableau 8) n'a pas pu être prospectée plus avant dans notre étude, cependant des études complémentaires pourraient mener à des avancées très intéressantes pour améliorer les paramètres de la cellulose des papiers.

En conclusion, dans ce travail, il s'agira dans un premier temps de travailler sur tous ces composants du papier pour déterminer leurs propriétés intrinsèques. Il s'agira ensuite d'étudier leur impact lorsqu'adjoint aux papiers. Notamment, nous étudierons avec précision l'impact de la longueur et de l'orientation des fibres, de la cristallinité, des liants, des charges et de l'eau.

Nous étudierons aussi, à des fins de vérifications, et afin de posséder notre propre base de données, l'impact de l'air et les propriétés diélectriques de la cellulose et de la lignine, et leur impact sur les papiers.

Enfin, en compilant tous ces résultats nous tenterons de présenter des méthodes afin de réduire les pertes dans les papiers, notamment en le protégeant de l'humidité, en lui adjoignant divers additifs et en le modifiant.

Afin de mener à bien cette réduction des pertes des papiers nous devons mesurer des échantillons de papiers en RF et THz. La partie suivante va donc s'attacher à présenter les méthodes de caractérisation et protocoles expérimentaux pour extraire les permittivités des papiers.

## V. Protocoles expérimentaux en RF

Cette partie concerne les mesures en RF des matériaux cellulositiques. Nous y présenterons la méthode de mesure retenue pour étudier les papiers, les protocoles appliqués suivant l'état physique des matériaux étudiés, ainsi que les méthodes de fabrication et de mesures de lignes de transmission.

### V.1. Les méthodes de caractérisation de matériaux dans le domaine RF

Afin de mesurer les propriétés diélectriques des matériaux en RF, il existe diverses techniques utilisant respectivement :

- Des sondes coaxiales [93],
- des plaques parallèles [93],
- des lignes de transmission [94]–[96],
- des cavités résonantes ouvertes ou fermées [95], [97],
- la méthode en espace libre [98],
- un circuit résonant imprimé [95], [99]

Le Tableau 9 présente le comparatif des avantages et des inconvénients de ces différentes techniques :

Tableau 9. Comparatif des différentes techniques de mesure des propriétés diélectriques des matériaux en RF.

Technique de mesure	Description	Avantages	Inconvénient	Précision
Sonde coaxiale	Mesure les champs induits par effet de bords. Extraction de la permittivité grâce à la mesure de S11.	Large bande	Incapable d'extraire les propriétés d'échantillons rugueux et ondulés	
Plaques parallèles	Mesure de la permittivité d'une feuille mince placée entre deux électrodes créant un condensateur. La soustraction de la mesure à vide permet de déduire la permittivité de l'échantillon.	Précise	Réservée à des gammes de fréquences moyennes (dizaine de GHz)	
Lignes de transmission	Mesure d'une ligne faite à partir du matériau à mesurer. Extraction des paramètres de la ligne et rétrosimulation des propriétés du substrat.	Adapté à tout type de matériaux (faible et forte permittivité)	Difficile à mettre en œuvre et extraction délicate	
Cavités résonantes	Extraction de la permittivité par la méthode des petites perturbations : mesure du pic de fréquence à vide et chargé.	Mesure d'échantillons fins	Limitée à une seule forme d'échantillon	
Espace libre	Mesure de la transmission d'un échantillon entre deux antennes	Rapidité de mesure	Nécessite des échantillons de grandes dimensions.	
Circuits résonants	Impression de lignes en formes d'anneau sur un substrat de lignes de transmission	Adapté à tout type de matériaux (faible et forte permittivité)	Nécessite des échantillons d'épaisseur suffisamment importante et d'une forme spécifique suivant la méthode d'extraction	

Les papiers que nous souhaitons mesurer sont des échantillons très fins (entre 50 et 200  $\mu\text{m}$ ,  $\lambda/30$  @ 1GHz), dont les permittivités relatives sont assez grandes (notamment des pertes élevées). Il faut donc, pour mesurer les papiers, employer une méthode qui puisse caractériser des échantillons fins avec une précision suffisante. Si on compare les avantages et inconvénients des différentes techniques énumérées, il semble que la technique la plus à même de correspondre à nos échantillons est la méthode en cavité résonante. Les papiers étant facilement découpables, la restriction de forme n'est pas limitante et les caractéristiques de cette technique sont donc parfaitement adaptées à la mesure de tels échantillons.

## V.2. Méthode en cavité résonante

Une cavité résonante est un cylindre creux en cuivre ou en laiton de rayon  $r$  et de hauteur  $h$  (Figure 14).

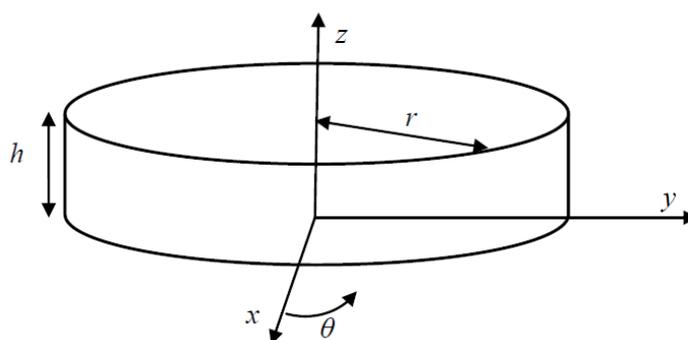


Figure 14. Dimensions d'une cavité cylindrique.

Dans le cas où la hauteur de la cavité est largement inférieure à la longueur d'onde de la fréquence de résonance visée, alors la cavité supporte les modes  $\text{TM}^z$  (Transverse magnétique) et  $\text{TE}^z$  (transverse électrique).

Dans cette étude nous avons travaillé avec trois cavités résonantes selon le mode  $\text{TM}_{010}$  à 930 MHz, 2,48 GHz et 5,74 GHz (cf. Figure 15). Les caractéristiques respectives des cavités, qui ont été fabriquées, sont précisées dans le Tableau 10.

Tableau 10. Caractéristiques géométriques des cavités résonantes.

	Cavités		
	930 MHz	2,48 GHz	5,74 GHz
Hauteur (mm)	40	40	40
Diamètre (mm)	247,35	92	20

Comme on peut le voir, les cavités ont des tailles de plus en plus petites (diamètre diminuant) lorsque la fréquence de résonance visée augmente. La cavité faite pour fonctionner à 5,74 GHz ne fait que 4 cm de diamètre. De fait, cette méthode est principalement limitée par la taille minimum des cavités qu'il est possible de fabriquer. Pour étudier les fréquences supérieures il faudrait changer le mode de la cavité que l'on excite.

La Figure 16 présente le schéma éclaté d'une cavité. Elle est constituée d'un cylindre vide, de deux bouchons supérieurs ou inférieurs, d'un couvercle et de deux câbles coaxiaux en forme de boucle connectés au VNA (Vector Network Analyser, Anritsu 37369 A) afin d'exciter le mode  $\text{TM}_{010}$ .

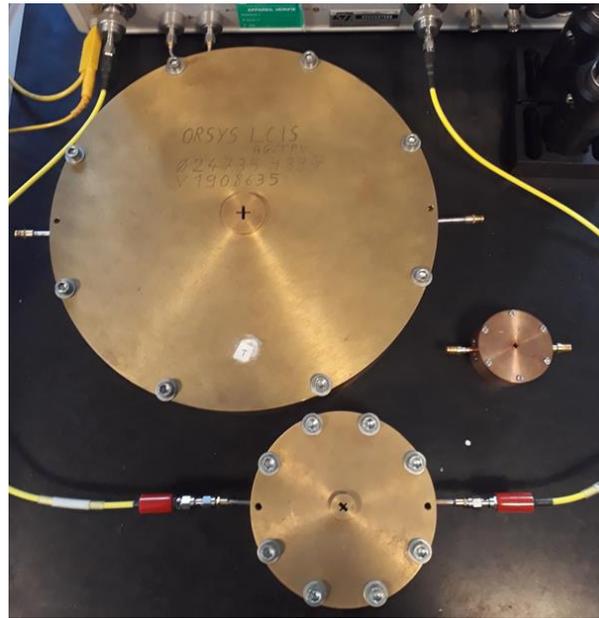


Figure 15. Photo des trois cavités résonantes de gauche à droite : 930 MHz, 2,48 GHz et 5,74 GHz.

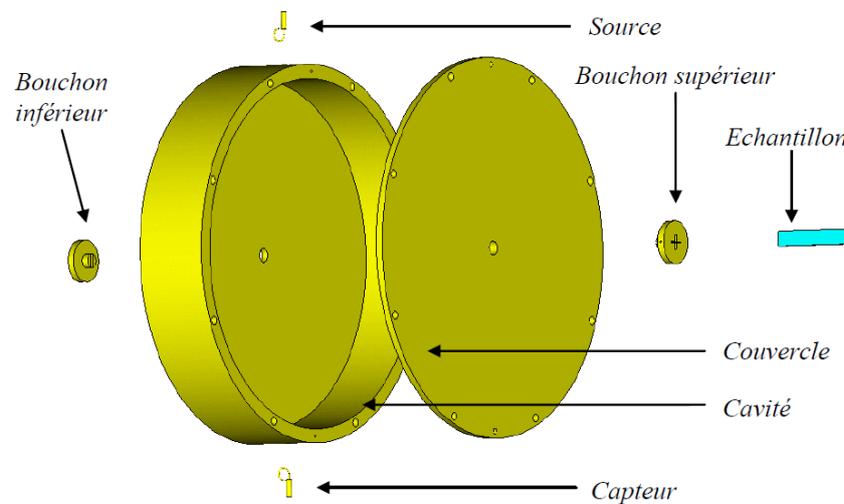


Figure 16. Schéma éclaté d'une cavité [50].

La méthode des petites perturbations [99], [100] appliquée aux trois cavités présentées, permet d'extraire les propriétés diélectriques d'un échantillon très petit devant la taille de la cavité (en bleu sur la Figure 16, tiré de [49]). Elle consiste à mesurer les paramètres  $S$  de la cavité **à vide** et **chargée d'un échantillon**. La variation des paramètres  $S$  de la cavité lorsque l'échantillon est inséré permet de déterminer les paramètres dudit échantillon. Pour les obtenir il faut connaître le volume de la cavité et de l'échantillon, la fréquence de résonance de la cavité et son coefficient de qualité sans et avec échantillon.

Les dimensions de l'échantillon sont mesurées à l'aide d'une règle et d'un palmer (nous expliciterons cette partie dans le protocole de mesure). La fréquence de résonance de la cavité est mesurée avec un VNA calibré par une procédure SOLT (Short, Open, Load, Thru [101]).

Par exemple, la Figure 17 présente les paramètres  $S_{12}$  (en traits continus) zoomés autour de la fréquence de résonance de la cavité à vide (en bleu) et chargée (en rouge). Les paramètres  $S_{21}$  et  $S_{12}$  sont identiques et les paramètres  $S_{11}$  et  $S_{22}$  ne sont pas précisés car non nécessaire pour l'extraction de la permittivité relative réelle et imaginaire des papiers.

Les mesures  $S_{12}$  montrent deux pics de résonance de la cavité autour de 930 MHz (à vide et chargée). Pour une atténuation à -3 dB, on peut retrouver les fréquences gauche ( $f_g$ ) et droite ( $f_d$ ) et donc le  $\Delta f$ .

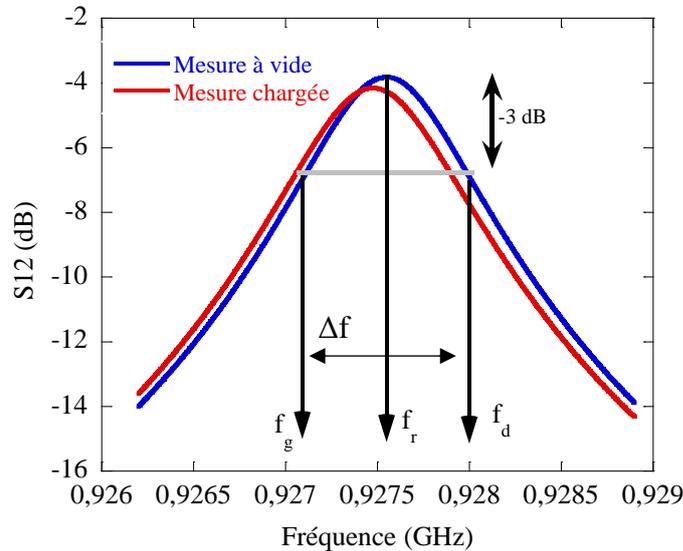


Figure 17. Paramètre  $S_{12}$  de la cavité à vide (en bleu) et chargée d'un échantillon de buvard (en rouge) à 930 MHz à 20°C et 50% d'humidité.

La translation du pic à vide vers la gauche traduit de l'insertion de l'échantillon qui possède une certaine permittivité relative réelle qui peut être évaluée grâce à :

$$\varepsilon' = \alpha_1 \frac{V_{vide}}{V_{échan}} \cdot \frac{f_{r0} - f_{r1}}{f_{r0}} + 1 \quad (14)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\alpha_1}{2} \left( \frac{V_{vide}}{V_{échan}} \right) \cdot \left( \frac{1}{Q_{u1}} - \frac{1}{Q_{u0}} \right) \quad (15)$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{2 \cdot J_1^2(x_{01})} \quad (16)$$

avec,

- $f_{r0}$ , la fréquence de résonance du mode  $TM_{010}$  à vide,
- $f_{r1}$ , la fréquence de résonance du mode  $TM_{010}$  chargée par l'échantillon,
- $V_{vide}$ , le volume de la cavité,
- $V_{échan}$ , le volume de l'échantillon (largement inférieur à celui de la cavité),
- $x_{01}$ , la racine première de la fonction de Bessel du premier ordre ( $J_0(x_{01}) = 0$ ),
- $\alpha_1$ , 0,53903, coefficient issu de la théorie [99] et [100],
- $Q_{u0}$ , le coefficient de qualité de la cavité à vide,
- $Q_{u1}$ , le coefficient de qualité de la cavité chargée.

Le coefficient de qualité de la cavité chargée ou à vide est évalué en mesurant : la fréquence de résonance ( $f_r$ ) et, à l'atténuation  $\alpha$  (-3 dB dans notre cas), la fréquence à droite ( $f_d$ ) et à gauche ( $f_g$ ) du pic. Grâce à (17), nous sommes ensuite capables d'extraire le coefficient de qualité ( $Q_u$ ) de la cavité à vide (sans échantillon) et chargée (lorsque l'échantillon est inséré).

$$Q_u = \frac{f_r \cdot BW(\alpha)}{\Delta f} \quad (17)$$

$$BW(\alpha) = \left(10^{\frac{\alpha}{10}} - 1\right)^{1/2} \quad (18)$$

Sur la Figure 17, si on observe une translation du pic lorsque le papier est inséré on s'aperçoit aussi que le pic est devenu plus fin du fait que le buvard apporte des pertes supplémentaires au système.

Pour les trois cavités nous avons déterminé les fréquences de résonance du mode  $TM_{010}$  et leurs coefficients de qualité. Les résultats sont présentés dans le Tableau 11.

Tableau 11. Fréquence de résonance et coefficients de qualité des trois cavités à vide.

Cavité	930 MHz	2,48 GHz	5,74 GHz
Hauteur (mm)	39,7	40	40
Diamètre (mm)	247,35	92	20
Fréquence de résonance (GHz)	0,9276	2,479	5,740
Fréquence à -3dB à droite (GHz)	0,928	2,4801	5,746
Fréquence à -3dB à gauche (GHz)	0,9272	2,4785	5,733
<b>Q</b>	<b>1371</b>	<b>1590</b>	<b>461</b>

La fréquence de résonance de la cavité est relativement sensible à la façon dont elle est connectée au VNA. La fréquence de résonance de la cavité peut donc varier de  $\pm 5$  MHz. Les paramètres mesurés sont sensiblement peu impactés par une variation de fréquence aussi faible. Pour cette raison, quelle que soit la valeur exacte de la fréquence du pic de résonance lors de la mesure, nous présenterons les résultats en RF à **930 MHz, 2,48 GHz et 5,74 GHz**.

En utilisant les formules (17) et (18) on a été capable de déterminer les coefficients de qualité des cavités à vide. Notons, tout d'abord, qu'insérer un échantillon dans ces cavités fait diminuer ce coefficient d'une valeur moyenne de 10% suivant les pertes que présente le dit échantillon. Notons aussi que les cavités 930 MHz, 2,48 GHz et 5,74 GHz ont des coefficients de qualités suffisamment élevés pour permettre la mesure d'échantillons dont les pertes sont grandes, comme les papiers.

Pour la mesure de papiers, l'incertitude dépend majoritairement de la mesure des dimensions de l'échantillon. Nous avons en moyenne évalué l'incertitude des mesures grâce aux formules (19) et (20) :

$$\delta\varepsilon' = \alpha_1 \frac{V_{vide}}{(V_{échan})^2} \cdot \frac{f_{r0} - f_{r1}}{f_{r0}} \cdot \delta V_{échan} \quad (19)$$

$$\delta\varepsilon'' = \frac{\alpha_1}{2} \left( \frac{V_{vide}}{(V_{échan})^2} \right) \cdot \left( \frac{1}{Q_{u1}} - \frac{1}{Q_{u0}} \right) \cdot \delta V_{échan} \quad (20)$$

avec,  $\delta V_{échan} = 9,77\%$

### V.3. Protocole de mesure et de préparation des échantillons

Pour illustrer nos propos, nous allons mesurer les propriétés diélectriques de notre papier buvard de référence dans le domaine RF (à 930 MHz, 2,48 GHz et 5,74 GHz) à 20°C et 50% d'humidité ambiante. Nous présentons ici le protocole de mesure effectué pour le buvard mais ce protocole sera appliqué à l'identique pour la mesure des autres échantillons en RF.

Chaque cavité est de taille différente. Les échantillons de papier doivent donc être de dimension toute aussi variable. Pour les cavités 930 MHz, 2,48 GHz et 5,74 GHz, nous avons découpé des échantillons avec des largeurs de respectivement 9, 5 et 2 mm. Tous les échantillons avaient une hauteur de 6 cm.

Pour chaque cavité (pour chaque fréquence), nous avons découpé six échantillons de buvard. Nous avons ensuite mesuré la cavité vide et la cavité chargée avec les six échantillons (Figure 18). La permittivité relative réelle de l'échantillon est représentée en bleu tandis que la permittivité relative imaginaire est représentée en rouge. Les barres d'erreurs présentées sont la somme des erreurs calculées par la mesure au palmer de l'épaisseur ((19) et (20)), ainsi que des erreurs d'écart type obtenues sur un panel de mesure de six échantillons du même type. Par exemple, pour le buvard à 930 MHz, sa permittivité relative réelle est égale à  $2,6 \pm 0,15$  et sa permittivité relative imaginaire vaut  $0,3 \pm 0,02$ .

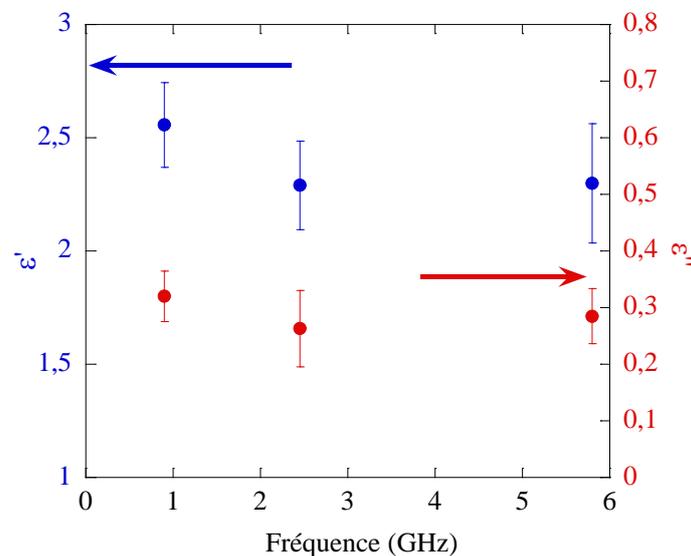


Figure 18. Propriétés diélectriques du buvard en RF à 20°C et 40% d'humidité.

En fonction de la fréquence, la permittivité relative réelle du papier varie entre 2,6 et 2,25. La permittivité relative imaginaire du buvard est plutôt importante (0,28 à 0,3). En RF, un substrat couramment employé pour le design d'antenne est le Rogers RT5880 ( $\epsilon = 2,2 - i.0,002$  @10 GHz). Si on compare ces propriétés à celles du buvard on voit que pour une permittivité relative réelle proche, les pertes présentées par le buvard sont 150 fois plus importantes. Afin d'obtenir un matériau compétitif dans le domaine RF il faudrait donc drastiquement réduire les pertes des papiers.

De plus, les pertes des papiers sont fortement impactées par l'humidité. Dans la plupart de nos études, nous mesurerons les propriétés des papiers à 40 ou à 50% d'humidité. Cependant, dans certains cas, afin de nous affranchir des pertes dues à l'eau, nous mesurerons les papiers dans un état sec. Ces papiers, afin d'être totalement secs seront placés dans un four à minima 2h à 105°C. Ce temps a été choisi en fonction des études bibliographiques sur le séchage du papier. Au bout de 2h dans un four on est sûr que le papier est sec [102], [103].

La technique de mesure employée (cavité reliée à un VNA) ne permet pas d'effectuer une mesure dans une atmosphère sèche. La mesure par cavité étant extrêmement rapide (moins de 5 secondes par échantillons), nous avons choisi de sécher les échantillons et de les mesurer par lots de trois les uns après les autres. Cela signifie qu'entre la mesure du premier et la mesure du dernier de ces trois échantillons il peut s'écouler 30 secondes.

Afin de vérifier que les propriétés des échantillons mesurés au début et à la fin n'étaient pas trop modifiés par cette exposition à l'air ambiant, donc humide, (car un papier échange très rapidement avec l'humidité ambiante lorsqu'on change son environnement), nous avons mesuré la variation des propriétés diélectriques d'un échantillon de buvard séché en fonction du temps. La Figure 19 présente les résultats à 2,48 GHz. Les résultats obtenus à 930 MHz et 5,74 GHz (cf. annexe 1, Figure 132) sont semblables et les conclusions identiques.

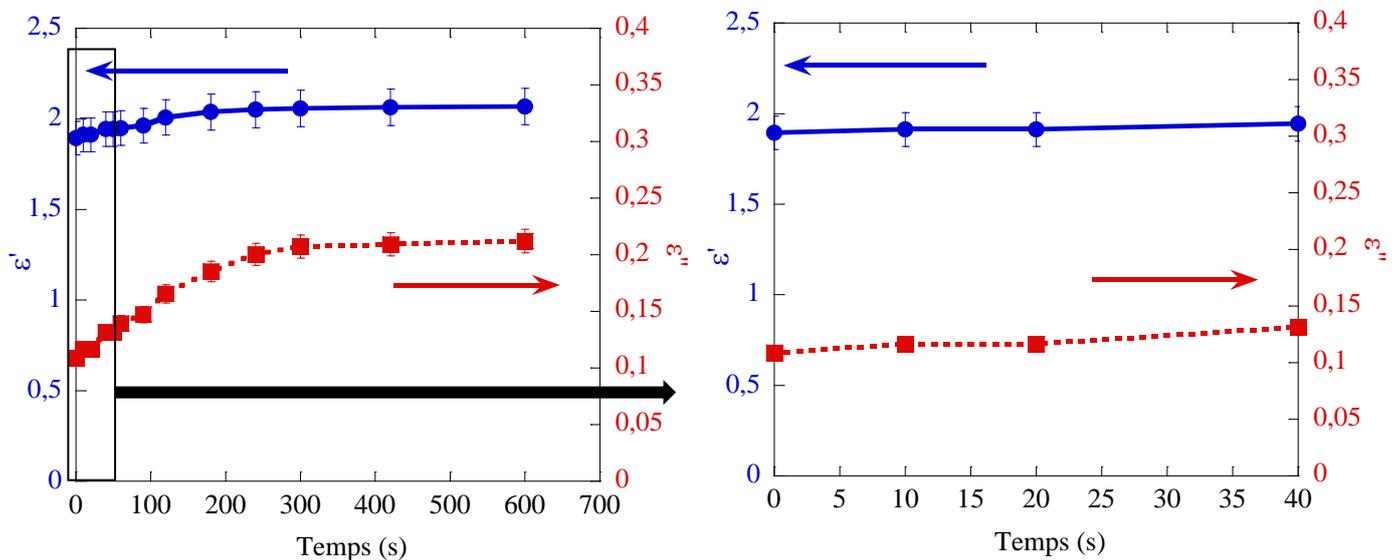


Figure 19. Propriétés diélectriques du buvard séché inséré dans une atmosphère à 40 % d' $H_2O$  à 2,48 GHz en fonction du temps : de 0 à 700 secondes (gauche) et zoomées entre 0 et 40 secondes (droite).

L'évolution, en fonction du temps, de la permittivité relative réelle du buvard est tracée en traits continus reliant des points bleus. Celle de la permittivité relative imaginaire est tracée en traits discontinus reliant des points rouges. Comme on peut parfaitement l'observer, en fonction du temps, et donc aussi en fonction de l'humidité réabsorbée par le papier, la permittivité relative réelle et imaginaire du buvard augmentent.

Le protocole que nous avons choisi d'appliquer nécessite de faire des mesures de papier sec entre 0 et 30 secondes (figure de droite). Entre 0 et 30 secondes  $\epsilon'$  est passée de  $1,89 \pm 10^{-1}$  à  $1,93 \pm 10^{-1}$  et  $\epsilon''$  de  $0,11 \pm 5 \cdot 10^{-3}$  à  $0,12 \pm 6 \cdot 10^{-3}$  soit une augmentation de 2% pour  $\epsilon'$  et de 8% pour  $\epsilon''$ . Au regard de l'évolution des paramètres du papier en fonction du temps il semble que, même si augmentation il y a, l'accroissement des propriétés des papiers entre 0 et 30 secondes est suffisamment faible pour être négligé.

Dans la suite tous les résultats de papiers séchés auront été obtenus dans les conditions que nous venons de décrire.

Nous avons vu, dans l'état de l'art sur les propriétés diélectriques des papiers, que des chercheurs ont observé, en RF, des variations des propriétés des papiers suivant leur orientation sens machine ou non. Ces résultats ont été observés à l'aide de méthodes de mesures RF différentes. Afin de vérifier si l'orientation des papiers avait un impact sur nos mesures nous avons mesuré les papiers dans le sens machine et dans le sens perpendiculaire à celui-ci.

La Figure 20 présente donc les mesures à 930 MHz, 2,48 GHz et 5,74 GHz des papiers selon les deux orientations. En rouge sont présentés les résultats des mesures de papiers découpés dans le sens machine et, en bleu, dans le sens perpendiculaire.

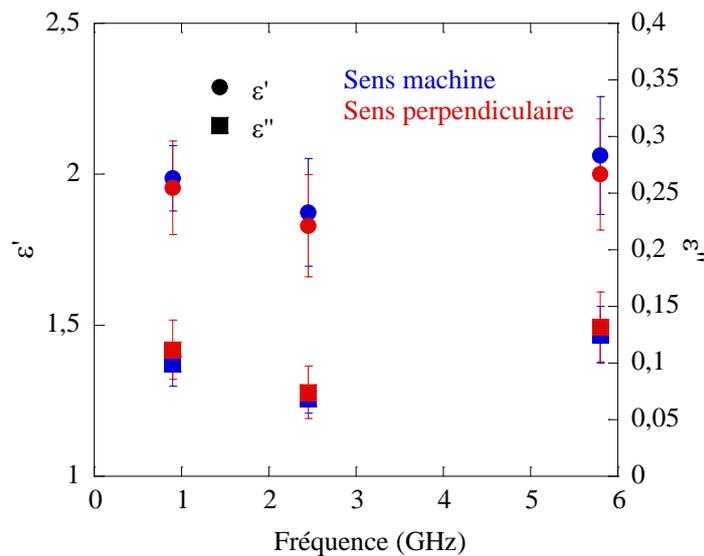


Figure 20. Propriétés du papier buvard orienté selon deux directions perpendiculaires en fonction de la fréquence.

On peut observer sur la Figure 20 que les permittivités relatives réelles et imaginaires du buvard dans le sens machine et perpendiculaire sont quasiment identiques. A 930 MHz, par exemple,  $\epsilon'_{\text{machine}} = 1,98 \pm 10^{-1}$  et  $\epsilon'_{\text{perpendiculaire}} = 1,95 \pm 10^{-1}$ . Concernant les permittivités relatives imaginaires, à la même fréquence,  $\epsilon''_{\text{machine}} = 0,1 \pm 2 \cdot 10^{-2}$  et  $\epsilon''_{\text{perpendiculaire}} = 0,11 \pm 3 \cdot 10^{-2}$ . Il y a donc une variation de moins de 2% de  $\epsilon'$  et de moins de 10% de  $\epsilon''$ . Les variations sont inférieures aux barres d'erreurs calculées. Le fait, que les fibres au sein du papier soient orientées dans le sens machine ou pas n'impacte pas la mesure en cavité.

Dans les études qui vont suivre, nous n'aurons donc, ni à prendre en compte l'orientation dans nos mesures, ni à nous soucier d'une différence entre les mesures de papiers dans différentes orientations.

Nous souhaitons faire remarquer qu'au début de notre étude, seules deux cavités existaient : la cavité à 930 MHz et la cavité à 2,48 GHz. Afin d'étendre l'étude à la fréquence 5,74 GHz, nous avons conçu et fabriqué la cavité à 5,74 GHz.

L'usinage de la cavité ayant nécessité un certain temps, la plupart des études sont présentées à 930 MHz et 2,48 GHz seulement, car la cavité 5,74 GHz n'existait pas alors. Seules les études effectuées post-fabrication présenteront donc aussi les résultats à 5,74 GHz.

## VI. Protocoles expérimentaux en THz

### VI.1. Les méthodes de caractérisation de matériau dans le domaine THz

En THz il existe principalement trois techniques de caractérisation de matériau :

- la spectroscopie infrarouge à réseau ou à étalon [104], [105],
- la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier [106],
- la spectroscopie THz dans le domaine temporel (THz-TDS) [107].

La spectroscopie infrarouge à réseau ou à étalon consiste à transposer les techniques optiques dans le domaine de l'infrarouge lointain. Ce sont des techniques simples et faciles à employer. Cependant la spectroscopie infrarouge à réseau nécessite, pour transposer la technique dans le domaine THz, d'éclairer au minimum une centaine de traits du réseau pour obtenir une bonne résolution. Pour cela il faut fabriquer un réseau très grand, de plusieurs dizaines de cm de côté. Cette contrainte limite l'emploi de cette technique à l'astronomie. La spectroscopie infrarouge à étalon de Fabry-Pérot utilise des miroirs et notamment un miroir mobile. Dans le domaine THz, pour obtenir une résolution suffisante, la taille de ce miroir doit lui aussi être d'une taille très grande devant celle du faisceau. A cause de ces restrictions les spectromètres infrarouges à réseau ou à étalon ne sont employés que dans des cas très particuliers.

Aujourd'hui, deux techniques sont couramment utilisées pour la spectroscopie THz : la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier et la spectroscopie THz-TDS. La spectroscopie à transformée de Fourier utilise le principe de l'interféromètre de Michelson, tandis que la spectroscopie THz-TDS est basée sur la mesure du profil temporel d'une impulsion électromagnétique ultra brève. Si on compare la bande passante proposée par les deux méthodes, la spectroscopie infrarouge par transformé de Fourier présente la plus grande. Cependant ce gain est obtenu au détriment du rapport signal sur bruit [106]. Au-delà des 5 THz, la technique de spectroscopie infrarouge propose les meilleures performances cependant, à plus basses fréquences la spectroscopie THz-TDS donne de meilleurs sensibilités de mesure d'amplitude et de phase du signal. En général la TDS permet une mesure plus facile du module et de la phase du signal THz et permet donc plus simplement de remonter aux paramètres matériaux ( $n$ ,  $\alpha$ ,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ ) sans avoir à utiliser les relations de Kramers-Kronig [108].

Sachant que nous allons travailler uniquement entre 200 GHz et 1,5 THz, nous avons donc choisi la méthode la plus précise dans ce domaine et qui par ailleurs est disponible au laboratoire : la spectroscopie THz-TDS.

### VI.2. La spectroscopie THz dans le domaine temporel (THz-TDS)

La spectroscopie THz-TDS est un système de caractérisation qui peut être utilisé en transmission (l'onde THz traverse le matériau et le récepteur est situé après l'échantillon) ou en réflexion (l'onde est réfléchie).

Pour générer et détecter les ondes THz, on utilise les photocommutateurs (LTGaAS) illuminés par une source laser impulsionnelle femtoseconde (Tsunami Spectra Physics). Le laser impulsionnel ultra-rapide est employé pour déclencher chacun des photocommutateurs. Les caractéristiques des impulsions laser sont :  $\lambda = 800$  nm, durée de 60 fs, taux de répétition de 80 MHz et puissance moyenne de 400 mW. Le faisceau principal est séparé en deux pour déclencher l'émission et la détection du THz dans lesdits photocommutateurs (cf. Figure 21).

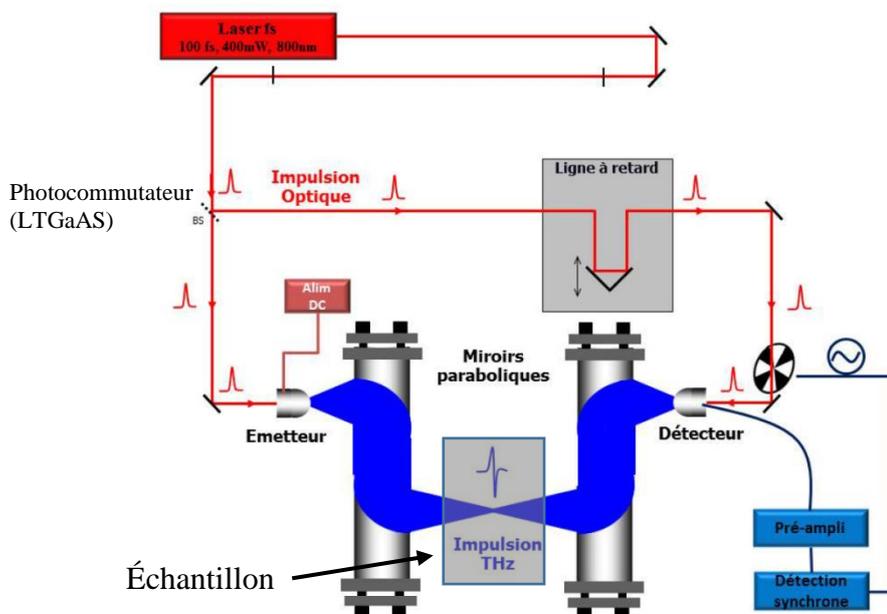


Figure 21. Schéma de fonctionnement de la spectroscopie THz-TDS en transmission.

Pour mesurer l'amplitude du signal THz il faut que l'onde et le faisceau laser atteignent le détecteur à des instants proches. Les signaux issus du détecteur sont d'abord amplifiés (amplificateur de courant) puis filtrés et réamplifiés à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone.

La bande passante du système de mesure étant trop faible, il n'est pas possible de mesurer les signaux THz en temps réel. Comme les signaux THz sont périodiques, nous utilisons une méthode d'échantillonnage en temps équivalent. Cette technique consiste à reconstituer un signal, grâce à la mesure de nombreux signaux, dont on mesure périodiquement l'amplitude à des temps retardés grâce à une ligne à retard (Figure 22, tiré de [6]).

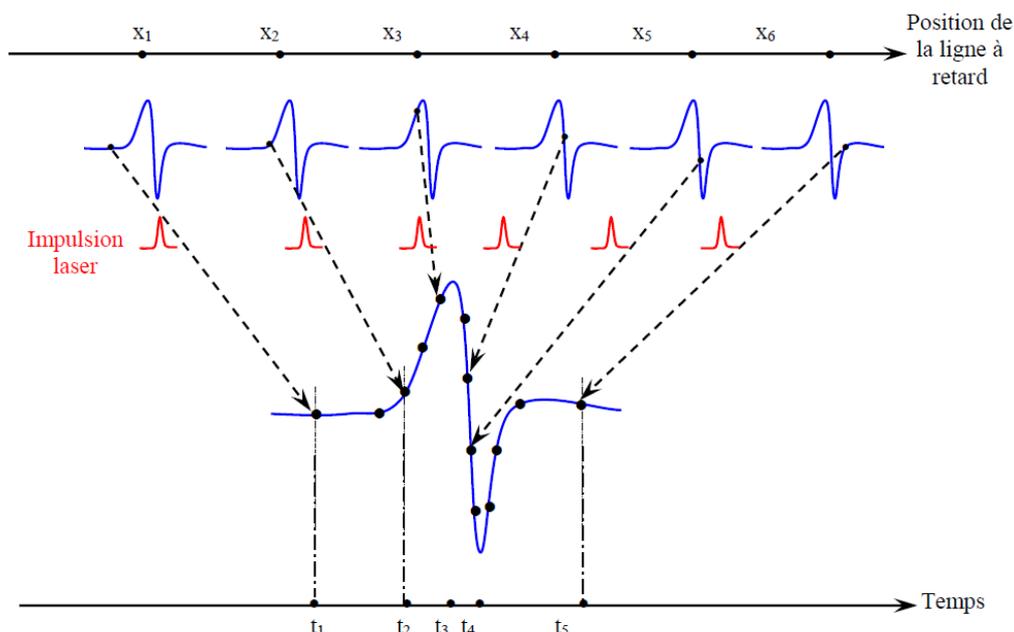


Figure 22. Reconstitution du signal THz grâce à la technique d'échantillonnage en temps équivalent. Le signal en-dessous est reconstitué en mesurant les signaux périodiques à des temps différents [6].

La spectroscopie THz-TDS [109] consiste à, dans un premier temps, mesurer le signal de référence (mesure à vide) puis à mesurer le signal transmis à travers l'échantillon. De ces deux mesures sont tirés les paramètres diélectriques du matériau constituant l'échantillon mesuré.

La Figure 23, présente, par exemple, la mesure de notre papier buvard de référence à 20°C et à 40% d'humidité.

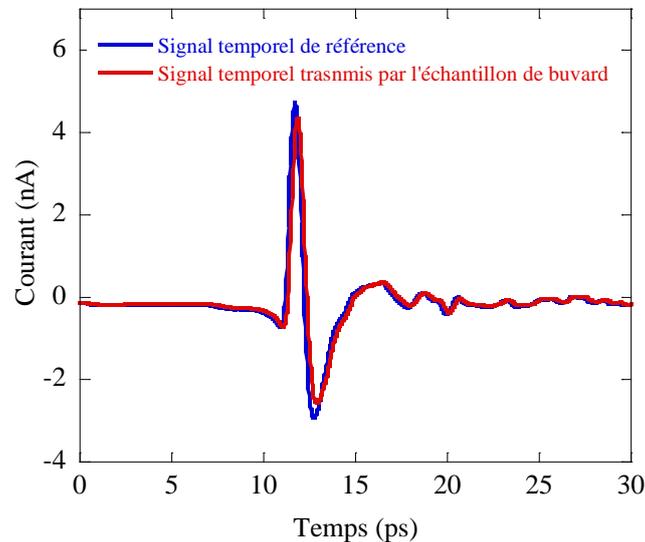


Figure 23. Mesure temporelle des signaux THz transmis à vide et par un échantillon de buvard à 20°C et 40% d'humidité.

En THz-TDS, par rapport au signal de référence, on observe généralement une diminution de l'amplitude du signal transmis par l'échantillon, ainsi qu'un décalage temporel : l'impulsion étant retardée lors de la traversé de l'échantillon.

Notons que la mesure THz est fortement impactée par l'humidité ambiante. Les raies d'absorption de l'eau sous forme de gaz (cf. Figure 51) peuvent perturber l'extraction des paramètres de l'échantillon [107], [110]. Traditionnellement, pour s'affranchir de ces raies d'absorption il faut normalement assécher le milieu dans lequel les ondes THz sont transmises. L'ensemble du dispositif de spectroscopie THz-TDS était donc enfermé dans une boîte où l'atmosphère était asséchée aux alentours de 5% d'humidité grâce à un système de pompe et de silica-gel (absorbant d'humidité). Le faisceau THz n'était donc pas impacté par l'humidité.

La Figure 23 présente les mesures des signaux temporels transmis à vide et par l'échantillon. En appliquant à ces signaux une transformée de Fourier rapide (Fast Fourier Transform FFT), on obtient une expression des signaux en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. En divisant le signal transmis par l'échantillon par celui de référence on obtient une fonction de transfert qui, en utilisant un algorithme développé au laboratoire [109], basé sur la méthode de Newton-Raphson, permet de déterminer l'absorption ( $\alpha$ ) et l'indice ( $n$ ) de l'échantillon.

La Figure 24 présente ainsi, en exemple, les résultats des extractions des paramètres du buvard. L'indice et l'absorption obtenus ont été retracés en  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  à l'aide des formules (11), (12) et (13).

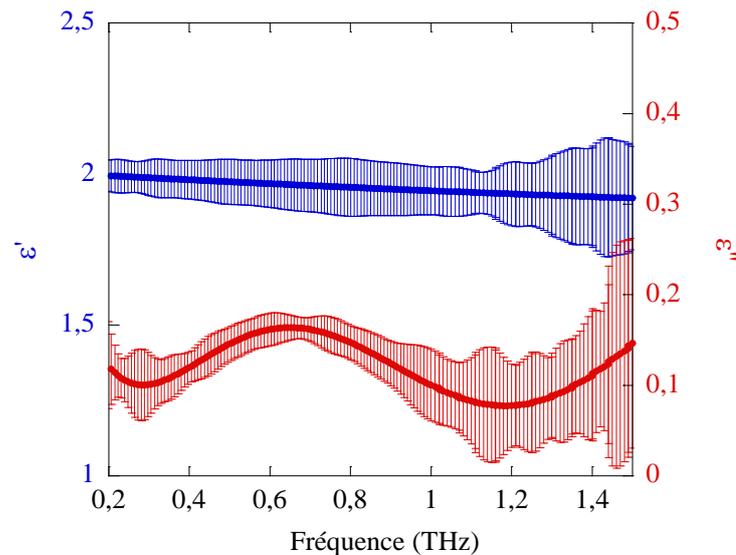


Figure 24. Permittivité relative réelle et imaginaire du buvard à 20°C et 40 % d'humidité entre 200 GHz et 1,5 THz.

Comme on peut l'observer, la permittivité relative imaginaire oscille en fonction de la fréquence. La méthode d'extraction des paramètres de l'échantillon en THz-TDS présuppose que l'échantillon mesuré soit un matériau plan à faces parallèles et d'épaisseur constante. Or le papier n'a pas une épaisseur très bien définie, car celle-ci varie sur toute la feuille à mesurer de quelques micromètres suivant l'agencement des fibres de cellulose, et n'est donc pas un matériau parfaitement plan. Cela se traduit lors de la procédure numérique d'extraction des paramètres du matériau par l'apparition d'oscillations, plus prononcées sur  $\epsilon''$  que sur  $\epsilon'$  [110].

On peut calculer la période de cette oscillation en évaluant l'intervalle spectral libre correspondant à l'intervalle de fréquence entre deux fréquences propres de Fabry-Pérot :

$$ISL = \frac{c}{2 \cdot n \cdot e} \quad (21)$$

avec,

- c, la célérité de l'onde dans le vide,  $3 \cdot 10^8$  m/s,
- n, l'indice du matériau mesuré (sans unité),
- e, l'épaisseur de l'échantillon (m),

Nous avons évalué l'ISL du buvard comme étant égal à 930 GHz. Cette période correspond exactement à celle de l'oscillation que nous observons sur la Figure 24. Ces oscillations sont donc un phénomène parfaitement prévisible dû à la nature de l'échantillon de papier.

La Figure 24 présente l'évolution de la permittivité relative réelle ( $\epsilon' = 2 \pm 0,01$ ) et notamment de la permittivité relative imaginaire du papier en fonction de la fréquence. La valeur moyenne mesurée est proche de  $\epsilon'' = 0,1 \pm 0,05$  @ 1 THz. Elle est largement supérieure à celle d'un matériau tel que le polyéthylène ( $\epsilon'' = 0,002 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ , mesurée sur des pastilles de HDPE). Afin d'atteindre des caractéristiques similaires, comme en RF, il faudra diviser les pertes des papiers par 100.

Comme nous l'avons dit, en spectroscopie THz-TDS, la mesure des dimensions des échantillons est très importante. La technique de mesure de leur épaisseur (palmer mécanique précis à 1/100 de millimètre près) entraîne donc nécessairement des erreurs de mesure. Les barres d'erreurs présentées sont la somme des erreurs calculées par la mesure au palmer de l'épaisseur, ainsi que des erreurs d'écart type obtenues sur un panel de quatre mesures de deux échantillons du même type.

### **VI.3. La fabrication de pastilles**

Lorsque nous le pourrons nous mesurerons donc des échantillons plus épais et mieux adaptés à des mesures précises comme des pastilles de poudres compressées. Ces pastilles présentent l'avantage de présenter un état de surface lisse et parallèle. De plus, leurs épaisseurs sont contrôlables et bien définies (elles varieront entre 300  $\mu\text{m}$  et 2 millimètres).

Ainsi, ces pastilles seront fabriquées à partir de poudres diverses que nous décrirons ultérieurement (Avicel, Kaolin,  $\text{CaCO}_3$ , ...). Les poudres ont été compressées à l'aide d'une presse hydraulique et d'un kit d'empastillage. La presse soumet la pastille, pendant deux minutes, à une force suffisamment importante pour fabriquer des pastilles aux caractéristiques identiques (densités, propriétés diélectriques) quelle que soit la taille de la granulométrie des poudres insérées.

### **VI.4. Protocole de mesure et préparation des échantillons**

#### VI.4.1. Mesures à 40% d'humidité

Nous avons présenté l'expérience de THz-TDS. Comme nous l'avons dit, l'échantillon de papier est placé sur un porte échantillon au centre d'un système de deux couples de miroirs focalisant le faisceau THz. Normalement sur le trajet du faisceau, l'air est asséché à 5% d'humidité. Cependant, la mesure THz-TDS nécessite un temps de mesure moyen de trois minutes. Les papiers sont extrêmement sensibles aux variations du taux d'humidité. Ainsi, pour mesurer un papier à 40% d'humidité il nous a fallu transformer l'environnement de la technique de spectroscopie, car au cours de la mesure le taux d'humidité dans le papier pouvait varier. L'environnement autour du porte-échantillon devait donc rester à 40% d'humidité et 20°C tout au long de ces trois minutes. Nous avons protégé l'environnement autour des miroirs paraboliques par un système étanche où circule de l'azote gazeux ayant remplacé l'air ambiant. Seule une partie du faisceau THz était donc au contact de l'air et donc de l'humidité : l'endroit où se concentre le faisceau au centre de l'échantillon. Ce moyen a permis de réduire fortement l'impact de l'humidité sur la mesure THz, tout en permettant des mesures d'échantillons de papier dans une atmosphère ambiante invariante et correspondant au taux d'humidité visé lors de la mesure.

#### VI.4.2. Mesures sous atmosphère contrôlée

Pour extraire les paramètres matériaux intrinsèques (sans eau) des papiers, nous serons amenés à effectuer des mesures d'échantillons secs. Pour cela, il va falloir sécher les papiers et pastilles avant de les mesurer. Cependant, la mesure THz-TDS prend en moyenne 3 minutes. Nous avons montré sur la Figure 19, que les papiers absorbent l'eau de l'atmosphère sur des temps bien plus courts n'autorisant pas une durée de mesure au-delà de 30 secondes. Pour la mesure d'échantillons secs en spectroscopie THz nous avons donc dû adapter l'expérience, et plus précisément la zone périphérique de l'échantillon.

Aux systèmes protégeant le faisceau THz entre les deux couples de miroirs nous avons ajouté un sac enserrant le porte-échantillon. Ce sac sert à protéger l'environnement autour de celui-ci, des échanges avec l'eau contenue dans l'air grâce à un courant de diazote. Les échantillons, lors des mesures sèches, seront tout d'abord séchés dans un four, selon la méthode décrite dans le chapitre 1, partie V.3, puis ils seront insérés dans le système du sac et rééquilibrés en diazote pendant 20 minutes avant d'être mesurés. En effet, sous azote, il faut 10 minutes minimum avant que l'échantillon perde l'eau résiduelle absorbée pendant le transport des échantillons entre le four et le sac sec. Les échantillons seront donc ainsi mesurés dans un état totalement sec en spectroscopie THz-TDS.

#### VI.4.3. Orientation des échantillons

Comme nous l'avons vu dans l'état de l'art, l'orientation du papier pourrait avoir un effet sur  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ . Pour vérifier cela nous avons mesuré deux échantillons de papier buvard dans deux directions perpendiculaires avec la méthode de spectroscopie THz-TDS à 20°C et 40% d'humidité. Le papier a été mesuré dans le sens machine et dans le sens perpendiculaire à celui-ci afin d'observer si des paramètres différents étaient observés. Les résultats sont présentés sur la Figure 25.

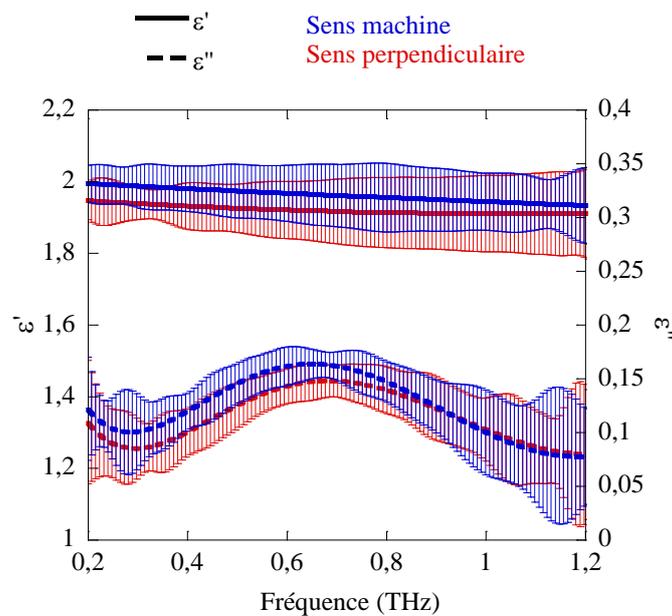


Figure 25. Propriétés diélectriques du papier buvard selon son orientation machine (bleu) et perpendiculaire (rouge) en fonction de la fréquence.

La permittivité relative réelle du papier buvard dans le sens machine et dans le sens perpendiculaire à celui-ci varie de la même manière. A 1 THz  $\epsilon'_{\text{sens machine}} = 1,94 \pm 1.10^{-1}$  et  $\epsilon'_{\text{sens perpendiculaire}} = 1,91 \pm 1.10^{-1}$ .

De même la permittivité relative imaginaire des deux papiers placés dans un sens différent sont similaires et valent, à 1THz :  $\epsilon''_{\text{sens machine}} = 0,1 \pm 4.10^{-2}$ ,  $\epsilon''_{\text{sens perpendiculaire}} = 0,1 \pm 4.10^{-2}$ .

Les très faibles écarts entre les paramètres des deux sens et les barres d'erreurs plus grandes que la différence entre les deux mesures permettent de conclure que l'orientation du papier n'a qu'un impact, somme toute négligeable, sur les propriétés diélectriques mesurées en THz. En conclusion il n'est pas nécessaire de faire attention à l'orientation du papier lors des mesures THz car l'impact du sens machine est totalement négligeable.

## VII. Présentation des lois de mélanges

Comme nous le verrons, un papier est composé de fibres de cellulose entrelacées, d'air, d'eau, de charges et de divers adjuvants comme des liants. Un tel mélange, non homogène n'est donc pas aussi simple à étudier qu'un matériau constitué d'un seul composant. Ainsi, par la suite nous allons modéliser le comportement de nos papiers par des modèles de milieux effectifs (MME), ou lois de mélanges. Le principal objectif de ces MME est d'estimer les propriétés diélectriques d'un mélange de différents matériaux et/ou phases. En connaissant les propriétés des différents constituants, nous pouvons remonter à une permittivité « globale », dite effective, du matériau reconstitué. Les lois de mélanges sont basées sur les deux considérations suivantes :

- un matériau inhomogène est modélisé par un matériau « équivalent » considéré comme homogène,
- le matériau est uniquement sujet, lors d'une excitation électromagnétique, aux phénomènes physiques décrits dans la partie II du chapitre 1 et ne tient donc pas compte d'autres phénomènes telle que, par exemple, la diffusion (notion qui sera explicitée dans la partie suivante).

Les paramètres qui permettent de décrire un mélange de milieux effectifs sont la **permittivité**, la **fraction volumique** et la **géométrie** des différents constituants.

Les MME sont des méthodes connues depuis le début du 19<sup>ième</sup> siècle, dont les règles d'utilisation en fonction de la morphologie et de la topologie des matériaux, ont été plus précisément décrites par Grolier et al. en 1971 [111], Hale et al. en 1976 [112], Landauer et al. en 1978 [113], et Grosse et Greffe en 1979 [114].

Il existe de nombreux modèles et il convient dans un premier temps de trouver celui qui correspond le mieux au cas rencontré. Chaque loi de mélange a par ailleurs individuellement des hypothèses qui doivent être vérifiées pour pouvoir être appliquées. Les mélanges qui seront étudiés présenteront une morphologie plus ou moins proches de ceux modélisés par les lois de mélanges. Ainsi les hypothèses des MME seront plus ou moins vérifiées et notre travail consistera notamment à définir la loi de mélange la plus adaptée au cas traité.

Dans la suite nous allons présenter les MME que nous utiliserons dans cette étude :

- Maxwell-Garnett (MG)
- Polder et Van Santen (PVS)
- Bruggeman (BG)
- Lichtenecker et Rother (LR)

Il existe un grand nombre de lois disponibles cependant celles-ci ont été spécifiquement choisies car elles sont le plus souvent décrites dans la littérature et parce qu'elles sont notamment utilisées pour l'étude des paramètres de l'eau et des sols en RF [115]. Nous verrons pourquoi ceci est important plus tard. Certes, certaines de ces lois de mélange seront plus employées que d'autres mais toutes pouvaient correspondre à la morphologie de certains papiers, pastilles et autres matériaux que nous mesurerons.

### VII.1. Modèle de Maxwell-Garnett

Parmi les lois de mélange usuelles, le modèle de Maxwell-Garnett (MG) [116], [117] est certainement le plus connu. Dans ce modèle, le milieu est considéré comme étant un mélange constitué de deux composants dont l'un (composant p) serait inclus dans la matrice de l'autre (matrice m) (cf. Figure 26). Ce modèle pose comme hypothèse qu'un des composants (inclusion) est en faible quantité par rapport à l'autre (matrice hôte).

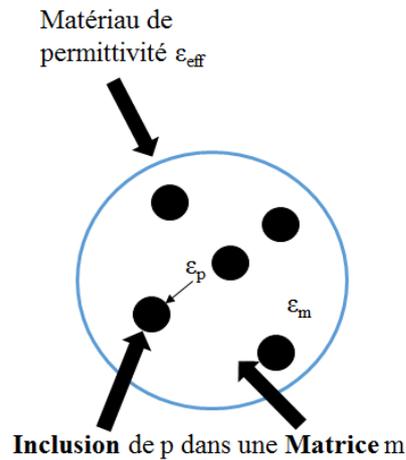


Figure 26. Principe de Maxwell-Garnett. Faible inclusion du matériau p dans une matrice du matériau m.

La permittivité  $\epsilon_{eff}$  du milieu s'obtient en résolvant l'équation (22) :

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} = \phi_p \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \quad (22)$$

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_{eff} : \text{la permittivité effective du milieu,} \\ \epsilon_m : \text{la permittivité du matériau hôte,} \\ \epsilon_p : \text{la permittivité de l'inclusion,} \\ \phi_p : \text{la proportion volumique de l'inclusion.} \end{array} \right.$$

Cette loi de mélange peut être généralisée pour des matériaux plus complexes présentant  $n$  constituants dont la permittivité et la fraction volumique sont, respectivement, définies par  $\epsilon_{p,i}$  et  $\phi_{p,i}$  :

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} = \sum_{i=1}^n \phi_{p,i} \frac{\epsilon_{p,i} - \epsilon_m}{\epsilon_{p,i} + 2\epsilon_m} \quad (23)$$

Le modèle de Maxwell-Garnett est cependant limité aux faibles concentrations/taux du composant inséré dans la matrice. En effet, lorsque que l'on se rapproche d'un mélange 50/50 des deux composants il devient difficile de déterminer lequel est la matrice et lequel est le composant inséré. De plus, toujours concernant les limites du modèle, ce modèle est défini pour des particules de formes sphériques.

Une façon d'étendre le modèle de Maxwell-Garnett à des formes non sphériques est de le combiner à un facteur de dépolarisation  $N_i$  [118]. Ce facteur peut ensuite varier en fonction de la forme des particules que l'on souhaite étudier.

Suivant la direction dans laquelle on va étendre les particules, les valeurs  $N_x$ ,  $N_y$ , et  $N_z$  vont prendre des valeurs différentes tout en vérifiant l'équation  $N_x + N_y + N_z = 1$ .

La loi de mélange s'écrit :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m + \frac{\frac{1}{3} \phi_p (\varepsilon_p - \varepsilon_m) \sum_1^3 \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + (\varepsilon_p - \varepsilon_m) N_i}}{1 - \frac{1}{3} \phi_p (\varepsilon_p - \varepsilon_m) \sum_1^3 \frac{N_i}{\varepsilon_m + (\varepsilon_p - \varepsilon_m) N_i}} \quad (24)$$

Cependant, combiner le modèle de Maxwell-Garnett avec un facteur de dépolarisation, ne permet cependant pas de s'affranchir de la limite principale du modèle : restriction aux faibles concentrations du composant « inclusion ».

## VII.2. Modèle de Polder et Van Santen

Un autre modèle dérivant du modèle de Maxwell-Garnett est appelé le modèle de Polder et Van Santen (PVS) [119]. Ce modèle est très proche de celui de Maxwell-Garnett et est obtenu en changeant, dans le terme de gauche, la permittivité de la matrice hôte par celle effective :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{3 \varepsilon_{eff}} = \sum_{i=1}^n \phi_{p,i} \frac{\varepsilon_{p,i} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{p,i} + 2\varepsilon_m} \quad (25)$$

Cette méthode, comme pour Maxwell-Garnett est extensible à différentes formes de constituant mais reste toujours limitée à de faibles inclusions. Elle permet cependant, d'étudier des mélanges similaires à ceux décrits par MG mais pour lesquelles ce modèle ne permettait pas de modéliser de façon valable la structure du matériau.

## VII.3. Modèle de Bruggeman

Dans le but de répondre à cette limitation, Bruggeman (BG) [117], [120] a imaginé un modèle de milieu effectif pouvant s'appliquer à toutes les proportions de matériaux. Il a remplacé le concept de matériau hôte et d'inclusions par un mélange de deux particules (A et B) incorporées dans un milieu effectif dont la permittivité est égale à celle du mélange effectif (cf. Figure 27 adaptée de [121]).

Ainsi, pour des particules de formes sphérique, le modèle de Bruggeman s'écrit :

$$\phi_A \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_A + 2\varepsilon_{eff}} + \phi_B \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_B + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad (26)$$

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_A, \varepsilon_B : \text{permittivité respective des composants A et B,} \\ \varepsilon_{eff} : \text{la permittivité effective du milieu,} \\ \phi_A, \phi_B : \text{la proportion volumique des composants A et B.} \end{array} \right.$$

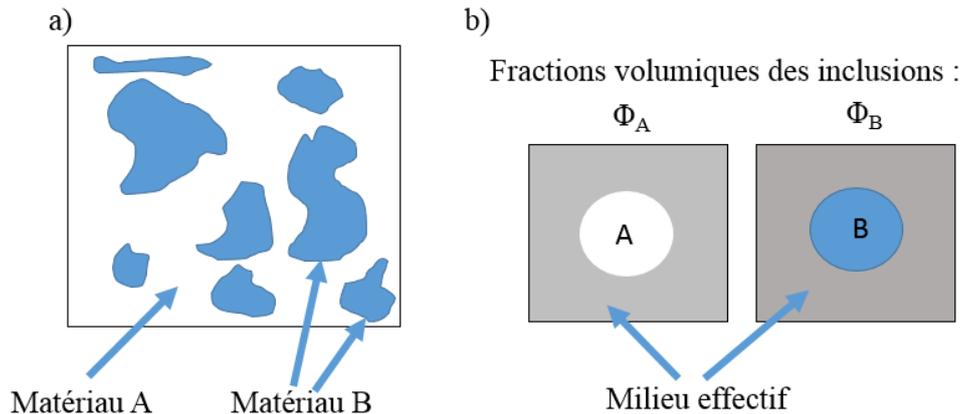


Figure 27. Principe du MME de Bruggeman a) matériau réel - b) modèle, adaptée de [121].

Si Bruggeman permet de rendre compte de taux de dilution plus ou moins faibles, il est tout de même limité, comme MG, à des inclusions sphériques. Il peut cependant, comme les autres modèles précédents, être utilisé avec un facteur de dépolariation pour étendre son domaine de validité à des constituants de forme ellipsoïdale.

#### VII.4. Modèle de Lichtenecker et Rother

Le modèle de Lichtenecker et Rother (LR) [115], [122]–[124] est un modèle en loi de puissance. Il permet de tenir compte des limites dues à la forme des particules. En effet, Lichtenecker et Rother ont proposé un modèle faisant intervenir un facteur,  $k = [-1, 1]$ , qui varie en fonction de la forme des particules étudiées. Ainsi il n'est plus limité par la morphologie des inclusions puisque celui-ci est capable de les prendre en compte dans la modélisation. Ce modèle s'écrit :

$$\varepsilon_{eff}^k = \sum_{i=1}^n \phi_i \varepsilon_i^k \quad (27)$$

Ce modèle permet de décrire de nombreuses configurations de mélanges.

Le modèle pour  $k=1/3$  [125]–[127], défini par Lifshitz, Landau et Looyenga (LLL) permet par exemple de décrire un mélange de composants sous forme sphérique. C'est le modèle le plus souvent utilisé pour les études sur le sol et le mélange terre/air/eau.

LR pour  $k = 1/2$ , permet de décrire un mélange de composés cylindriques et LR pour  $k=0$  un mélange isotrope et homogène. Le modèle de Lichtenecker et Rother pour  $k=0$  s'écrit alors :

$$\varepsilon_{eff} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \phi_i \quad (28)$$

Lorsque le système est composé de couches des divers composants du matériau, alors on peut décrire l'échantillon par  $k=1$  ou  $k=-1$ . La différence entre  $k=1$  et  $k=-1$  réside dans la direction que présente le champ électromagnétique  $\vec{E}$  lors de la mesure de l'échantillon. Ces deux cas limites du modèle de LR sont aussi désignés comme les modèles de Wiener (W), série ( $k=1$ ) et perpendiculaire ( $k=-1$ ) [128].

Le schéma ci-dessous décrit plus précisément le modèle de W, pour des couches de composants parallèles, ou en série, (à gauche) et perpendiculaire (à droite) au champ électrique.

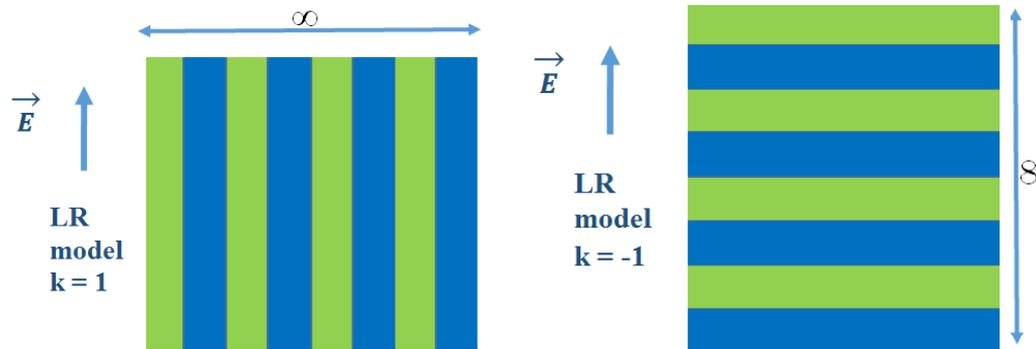


Figure 28. Schéma des lois de mélange Wiener parallèle (à gauche) et Wiener perpendiculaire (à droite).

On écrit ces deux modèles ainsi :

Wiener parallèle (WS) :

$$\varepsilon_{eff} = \sum_{i=1}^n \phi_i \varepsilon_i \quad (29)$$

Wiener perpendiculaire (WP) :

$$\frac{1}{\varepsilon_{eff}} = \sum_{i=1}^n \frac{\phi_i}{\varepsilon_i} \quad (30)$$

Le facteur k permet de décrire différentes formes de mélange résumé dans le Tableau 12 ci-dessous en fonction de la valeur de k.

Tableau 12. Description du modèle LR pour différentes valeurs de k.

Modèle	Description du modèle
LR k = -1 (WP)	Symétrie uni axiale de la matière perpendiculairement au champ E
LR k = 0	Mélange isotropique
LR k = 1/3 (LLL)	Mélange de particules de formes sphériques
LR k = 1/2	Mélange de particules de formes cylindriques ou en flocons.
LR k = 1 (WS)	Symétrie uni axiale de la matière parallèle au champ E

## VII.5. Conclusion

Les MME sont des outils très utiles pour simplifier et décrire le comportement électromagnétique d'un matériau. Cependant, la plupart des modèles présentent certaines limites qu'il nous faut prendre en compte et des hypothèses de fonctionnement qui doivent être scrupuleusement vérifiées. Le Tableau 13 résume les différents modèles que nous venons de décrire, certaines de leurs hypothèses et leurs limites de validité.

Tableau 13. Résumé des propriétés des MME.

<i>Modèle de milieux effectifs (MME)</i>	Concentration d'inclusions	Forme des inclusions	Limites
<i>Maxwell-Garnett (MG)</i>	Faible	Sphériques	Faibles concentrations
<i>Polder, van Santen (PVS)</i>	Faible	Ellipsoïdales	Décrit les matériaux anisotropes uniquement et pour les faibles concentrations
<i>Bruggeman (BG)</i>	Elevée	Sphériques	Limité à des sphères
<i>Lichtenecker et Rother (LR)</i>	Moyenne	variable	Contraste faible entre les permittivités des constituants mis en œuvre

Les MME sont cependant régis par la règle principale qui est que le milieu modélisé ne doit pas être, entre autres, diffusant. Cette hypothèse devra être vérifiée dans le cas qui nous intéresse car, les fibres des papiers, dans les domaines de fréquences étudiées sont susceptibles d'être sujet à ce type de phénomène. Ainsi, la partie suivante va se tourner vers l'étude des fibres de cellulose et de verre afin de vérifier que la diffusion reste suffisamment négligeable pour pouvoir appliquer ces MME.

## VIII. La diffusion dans les matériaux hétérogènes

Les MME sont utilisables lorsqu'ils sont appliqués à des matériaux non diffusants. La diffusion est un phénomène physique qui entraîne une déviation de l'onde électromagnétique par des centres diffusants. Dans ce cas, une onde peut être soit réfléchie, soit transmise, soit absorbée et soit diffusée par le matériau (Figure 29).

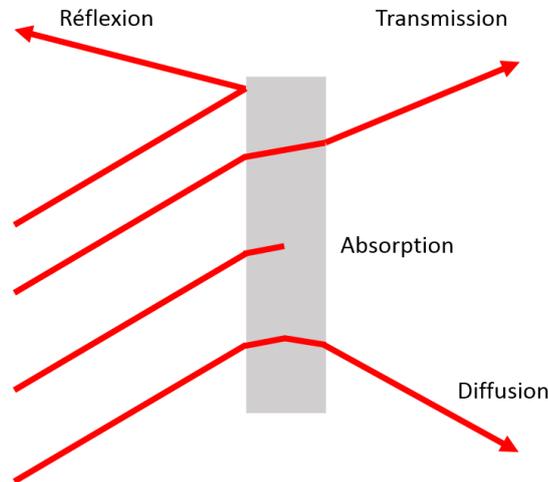


Figure 29. Réflexion, absorption, transmission et diffusion d'une onde par un matériau.

Une partie de l'onde est déviée à l'entrée du matériau et est envoyée dans une autre direction. Une autre partie plus importante est transmise par l'échantillon et est collectée par le détecteur. Généralement, en électromagnétique, on mesure les pertes d'un matériau par la quantité d'information qui est transmise à travers celui-ci. Les informations « perdues » sont normalement contenues dans les termes d'absorption et de réflexion. On est capable de calculer la quantité d'information réfléchi en connaissant les indices de l'air et du matériau. On peut donc calculer la quantité d'information absorbée en soustrayant la quantité d'information envoyée de la quantité reçue.

Cependant, lorsqu'un matériau diffuse on n'est plus capable de déterminer si l'information perdue est due à l'absorption ou à la diffusion par les centres diffusants. L'absorption mesurée est alors égale à la somme des données perdues, absorbées par le matériau, et celles diffusées. Cette diffusion apparaît lors de forts contrastes entre les indices des composants du matériau et lorsque les tailles des inclusions sont comprises entre  $\lambda_{\text{eff}}/10$  et  $10 \lambda_{\text{eff}}$ ,  $\lambda_{\text{eff}}$  étant la longueur d'onde effective ( $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{freq}}/\epsilon'_{\text{matériau}}$ ). En réalité pour que la diffusion soit non négligeable il faut que les centres diffusants aient des tailles :

- soit, très grandes devant la longueur d'onde ( $\gg \lambda_{\text{eff}}/10$ ),
- soit, très petites devant la longueur d'onde ( $\ll 10 \lambda_{\text{eff}}$ )

En RF, à 930 MHz, 2,48 GHz et 5,74 GHz, les longueurs d'ondes des ondes appliquées à nos papiers sont respectivement proches de 16 cm ( $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{freq}}/\epsilon'_{\text{matériau}} = 33/2 \approx 16$ ), 6 cm et 2,5 cm. Nous avons vu que les fibres de cellulose présentent des longueurs de l'ordre du millimètre pour un diamètre de 10 micromètres (Figure 11 et Figure 12). En RF nous nous trouvons donc dans le cas où la longueur et le diamètre des fibres sont de taille largement inférieure à  $10 \lambda_{\text{eff}}$ . La diffusion sera donc, à priori, négligeable.

En THz, cependant, nous évoluons dans un domaine fréquentiel variant de 200 GHz à 1,5 THz, correspondant à des longueurs d'onde effectives décroissantes de 750 micromètres à 100 micromètres. Pour les très basses fréquences, la longueur des fibres (1 millimètre) est

proche de la longueur d'onde (@200 GHz,  $\lambda_{\text{eff}} = 750$  micromètres). Donc, lors de la mesure THz, cet effet de diffusion pourrait entraîner la surestimation des pertes matériau lors des mesures du coefficient d'absorption. De même, aux hautes fréquences, (@1500 GHz,  $\lambda_{\text{eff}} = 100$  micromètres), les fibres ont un diamètre de l'ordre de 15 micromètres proche de la limite basse où la diffusion peut apparaître ( $\lambda_{\text{eff}}/10 = 10$  micromètres).

En réalité lorsque l'on travaille à basses fréquences et hautes fréquences nous nous trouvons aux extrêmes limites où la diffusion peut entraîner une surestimation du terme de perte du matériau. Le diamètre de la fibre est de taille proche de la limite basse où la diffusion apparaît et la longueur de la fibre de taille est de taille similaire à la limite haute de l'apparition du phénomène de diffusion.

Afin de vérifier l'impact de la diffusion en THz, nous avons étudié un papier à base de fibres de verre. Ce papier est intéressant car il présente les mêmes caractéristiques (souplesse, légèreté, recyclabilité) qu'un papier de fibres de cellulose, et a l'avantage d'être constitué de fibres d'un matériau, le verre, dont nous connaissons parfaitement les propriétés THz. Les fibres de verre de ce papier possèdent des tailles caractéristiques semblables à celles du buvard de référence (Figure 30 et Figure 31).

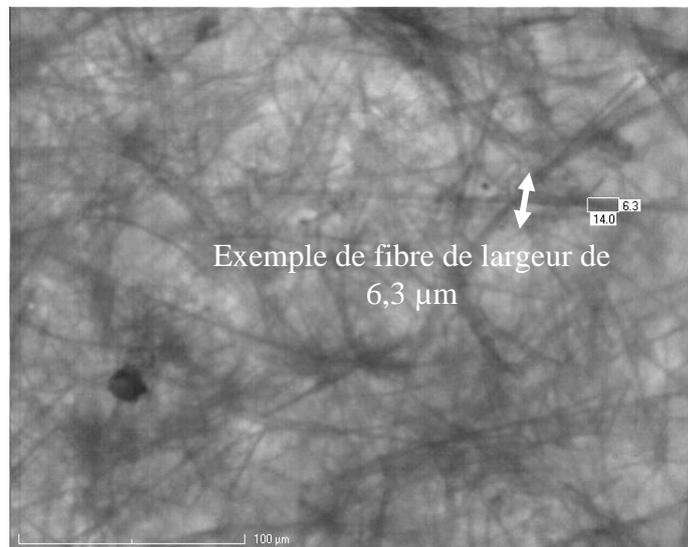


Figure 30. Photo au microscope du buvard montrant spécifiquement le diamètre d'une fibre de verre.

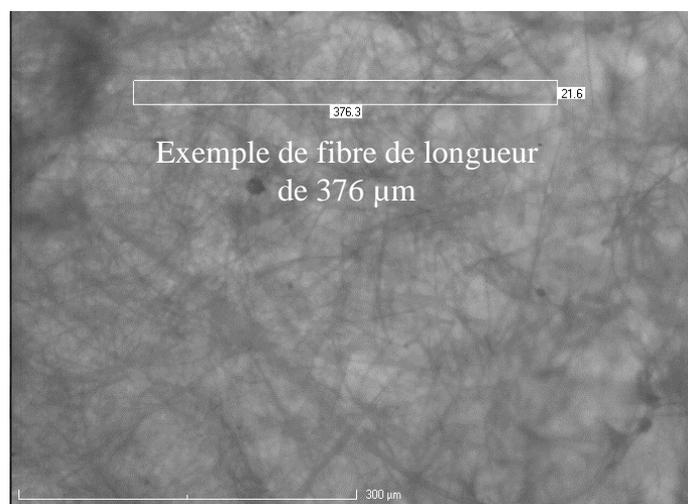


Figure 31. Photo au microscope du buvard montrant spécifiquement la longueur d'une fibre de verre.

Comme nous l'avons dit, les fibres de verre présentent des tailles respectivement de l'ordre de la dizaine de micromètres pour le diamètre, et de l'ordre de 500 micromètres pour la longueur.

Afin de mesurer l'effet de la diffusion par les fibres nous avons mesuré le papier constitué des fibres de verre dans un état sec par THz-TDS (Figure 32). Les permittivités relatives réelles et imaginaires des papiers avec des fibres de verre sont tracées en rouge. Nous avons ensuite, grâce aux MME, considéré le papier comme un mélange fibres de verre/air. Ce papier est en effet composé à 90% d'air, et à l'aide du modèle de LR  $k=1$  (modèle qui se trouvera être le meilleur pour modéliser les papiers), nous avons extrait les paramètres du verre bulk (trait continu vert). Enfin nous avons comparé cette extraction avec les paramètres du verre bulk que nous avons mesuré sur un échantillon de verre solide (traits bleus). De par la grande épaisseur de l'échantillon de verre, les mesures dans le domaine THz n'ont pas pu être effectuées aux fréquences au-dessus de 750 GHz.

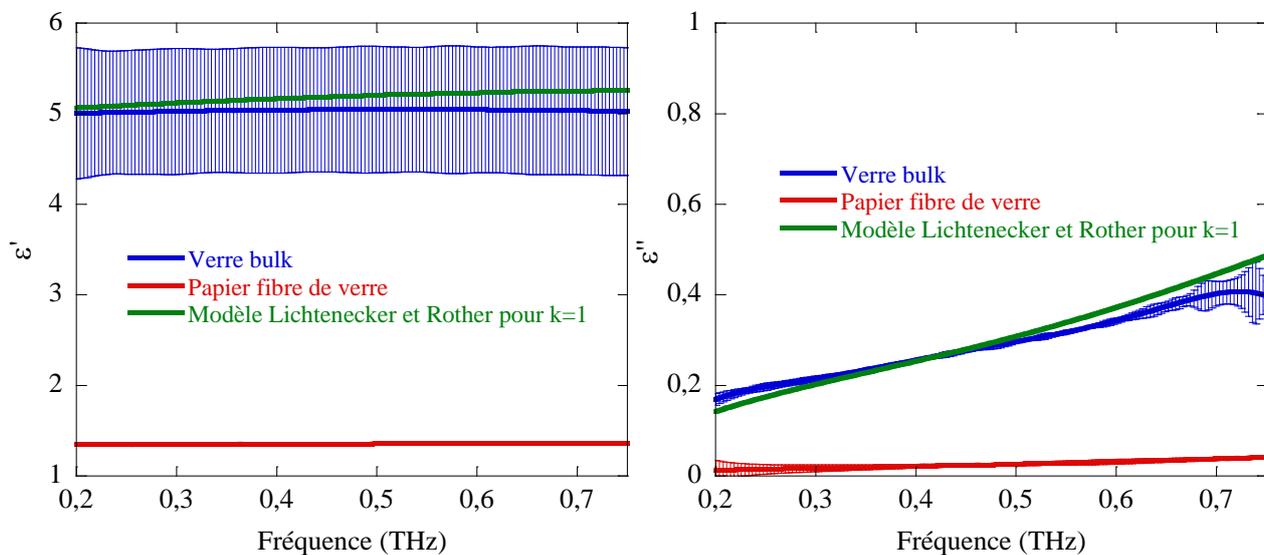


Figure 32. Propriétés diélectriques du verre bulk, du papier fibre de verre et de la modélisation par LR  $k=1$  des propriétés du verre bulk à partir de la mesure du papier à base de fibres de verre en fonction de la fréquence.

Le verre présente une permittivité élevée ( $\epsilon' = 5 \pm 7.10^{-1}$ ), constante sur le domaine de fréquence étudié. Sa permittivité relative imaginaire augmente avec la fréquence et varie de  $0,18 \pm 10^{-3}$  à  $0,4 \pm 10^{-2}$  entre 200 GHz et 750 GHz.

Comme prévu, les mesures de permittivité relative réelles et imaginaires du papier fibre de verre sont largement inférieures à celles du verre « bulk ». Le papier à base de fibres de verre est un matériau très poreux (90% d'air). C'est la raison pour laquelle les mesures de permittivité relative réelle et imaginaire de ce type de papier sont très faibles et se rapprochent des propriétés diélectriques de l'air ( $\epsilon_{\text{air}} = 1$ ).

On constate que, la courbe verte (propriétés du verre obtenues par rétrosimulation) coïncide très bien avec les mesures du verre bulk.

Nous savons que l'hypothèse principale pour permettre aux MME de prédire le comportement d'un matériau est qu'il n'y ait pas de diffusion de l'onde par la matière. Si par l'emploi d'un MME sur un papier fibre de verre nous avons été capables de remonter aux propriétés intrinsèques du verre, cela signifie que nous restons dans les limites d'application des MME pour nos papiers. Ainsi, il semble que la diffusion des fibres de verre n'impacte que peu, ou que de façon négligeable, nos résultats.

Le papier fabriqué avec des fibres de verre est très proche physiquement de nos papiers à base de cellulose. Cette conclusion semble donc parfaitement applicable à nos papiers. Cependant, dans certains cas les papiers peuvent être associés à des charges. Celles-ci ont aussi des caractéristiques de tailles pouvant engendrer de la diffusion. Il s'agira donc, le moment venu, d'étudier leurs impacts en RF et THz. Par la suite nous supposons cependant que la diffusion par les fibres dans notre buvard de référence est négligeable tant en RF qu'en THz.

## **IX. Conclusion**

Nous avons vu qu'en RF et THz, les phénomènes physiques et les interactions matériaux/ondes sont différents. Les origines de pertes dans les matériaux cellulosiques dépendaient à la fois des divers constituants du papier et aussi de la fréquence à laquelle ils sont étudiés.

Jusqu'à présent beaucoup de chercheurs se sont intéressés aux papiers et à leurs divers constituants dans les deux domaines cités. Cependant, en général, ces études se limitent à la mesure d'échantillons divers sans s'intéresser aux origines des pertes mesurées, ni à les réduire.

On a vu que les papiers dans le domaine RF présentaient des propriétés diélectriques, et notamment des pertes qui entraînaient de fortes limitations lors de leurs mises en application ([4]–[6]). Par exemple, à 930 MHz le papier a une permittivité de  $\epsilon = 2,6 - i,0,3$ . A 1 THz ses caractéristiques sont :  $\epsilon = 2 - i,0,1$ . Ces propriétés sont très largement supérieures à celles des matériaux couramment employés en RF (Rogers, PTFE) ou en THz (HDPE, PTFE).

Nous avons présenté deux techniques de mesures pour chacun des domaines RF et THz. Ainsi, afin d'extraire les propriétés diélectriques des papiers en RF nous emploierons la méthode de la cavité résonante. En THz, ce sera la spectroscopie THz-TDS qui permettra de mesurer les papiers.

Nous avons vu qu'un papier est constitué de divers adjuvants : charges, liant, air, eau, etc... Afin d'extraire les propriétés diélectriques individuelles de ces divers constituants nous serons amenés à utiliser les modèles de milieu effectifs pour modéliser le comportement des papiers mais aussi pour comprendre l'impact de certains composants sur les pertes des matériaux cellulosiques.

Dans cette étude nous cherchons à déterminer et à réduire les pertes du papier qui est un matériau complexe dans sa constitution. Dans la partie qui va suivre nous allons donc nous intéresser, dans un premier temps, aux caractéristiques et pertes des divers constituants des papiers. Pour cela nous utiliserons notamment les MME pour étudier individuellement chacun des constituants du papier et du bois.

# **Chapitre 2 :**

# **Constituants du papier :**

# **Propriétés dans les domaines**

# **RF et THz**



## **I. Introduction**

Le papier est un matériau très complexe constitué de divers composants (Tableau 14) : charges, liants, air, eau et fibres de bois. Ces dernières se déclinent en cellulose (cristalline ou non), lignine et hémicellulose.

*Tableau 14. Quantité des différents composants du bois et du papier dans le buvard de référence.*

<i>Composants</i>		<b>Quantité en volume</b>
<i>Composant du bois</i>	<i>Cellulose</i>	40%
	Hémicellulose	<1%
	<i>Lignine</i>	<1%
<i>Composant du papier</i>	Charges	0-5%
	<i>Liant</i>	0-5%
	air	60-50%
	<i>Eau</i>	0-10%

Il convient donc, afin de pouvoir comprendre le comportement du papier, d'étudier, dans un premier temps, les éléments bruts le constituant. Dans cette partie, les propriétés diélectriques intrinsèques de ces différents adjuvants de l'industrie papetière vont être déterminées par la mesure, ou la recherche bibliographique, le cas échéant.

Pour certains constituants, tels que la cristallinité, la longueur des fibres, les liants et les lignines et hémicelluloses, nous étudierons leurs impacts notamment au niveau des pertes. Pour d'autres comme les charges et l'eau, pour lesquels une conclusion directe n'est pas accessible, nous nous servirons des résultats de ce chapitre pour les étudier dans le chapitre 3.

## **II. Permittivité des composants du papier**

### **II.1. L'air**

Comme nous l'avons souligné plus haut, le papier est en grande partie constitué de pores remplis par de l'air. Dans le cadre de nos différentes études incluant l'utilisation de diverses lois de mélanges, il est nécessaire de connaître la quantité d'air dans nos échantillons.

Afin de déterminer avec précision les pourcentages volumiques d'air dans les échantillons que nous serons amenés à étudier, nous avons mis en place un protocole.

L'échantillon est initialement pesé dans un état sec à l'aide d'une balance de précision. La connaissance de sa masse sèche et des masses volumiques de l'air et de la cellulose permet, grâce aux équations (31) et (32), de remonter au pourcentage volumique d'air dans l'échantillon ( $V_{air}$ ) :

$$M_{tot} = \sum_i M_{w_i} \cdot V_i \quad (31)$$

D'où pour le cas de deux composants :

$$V_{air} = \frac{M_{tot} - M_{w_{cellulose}} \cdot V_{cellulose}}{M_{air}} \quad (32)$$

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} M_{tot} : \text{masse de l'échantillon sec (g),} \\ M_{w_i} : \text{masse de volumique du } i\text{ème composant (g/m}^3\text{), (cellulose et air),} \\ V_i : \text{volume du } i\text{ème composant (m}^3\text{), (cellulose et air).} \end{array} \right.$$

Le Tableau 15, ci-dessous, présente les pourcentages d'air des différents échantillons secs dont nous aurons besoin au cours de nos diverses études. Ces résultats ont été obtenus en appliquant les formules (31) et (32) aux différents échantillons étudiés.

Le Tableau 15 est divisé en différentes catégories d'échantillons. En effet, nous serons amenés à nous intéresser à des papiers de constitution variable, des pastilles fabriquées à partir de divers matériaux constituant les fibres du bois et des pastilles fabriquées à partir de certaines charges utilisées en papeterie. Ce sont les pourcentages d'air de ces divers matériaux qui sont représentés dans ce tableau.

Comme on peut l'observer, la plupart de nos échantillons présentent des quantités d'air variables et non négligeables. Le papier à base de fibres de verre, par exemple, présente un taux d'air de 90%. Le papier buvard de référence présente lui bien moins d'air, 60% environ.

Concernant les pastilles comprimées de matériau, la technique d'empastillage a été décrite dans le chapitre 1, VI.3. La mesure des taux d'air dans ces pastilles révèle que deux matériaux proches, empastillés de la même façon, vont présenter des pourcentages d'air radicalement différents. Les pastilles de  $TiO_2$ , par exemple, présentent 50% d'air, les pastilles de Kaolin et de  $CaCO_3$ , quant à elles, présentent des pourcentages d'air de, respectivement, 19 et 27%.

Deux pastilles à base de poudre de matériaux cellulosiques : l'Avicel (cellulose) et l'hémicellulose de bouleau vont présenter une différence d'un rapport deux entre leurs taux

d'air respectifs. La rigidité des chaînes d'hémicellulose, polymère branché en augmente la solidité et réduit donc leur capacité à être comprimé lors de la fabrication des pastilles.

*Tableau 15. Compilation de la teneur en air des différents échantillons des diverses analyses.*

	<b>Matériau</b>	<b>Pourcentage d'air (%)</b>
<i>Papiers</i>	Buvar	60
	Calque	19
	Standard 80 g/m <sup>2</sup>	56
	Standard 160 g/m <sup>2</sup>	53
	Papier 100% cellulose Sodra	62
	Papier 60% cellulose Sodra, 40% PE	60
	Papier 80% cellulose Sodra, 20% PE	61
	Papier 100% fibres de verre	92
	Papier 30% verre, 35% Cenibra, 35% coton	81
	Papier 50% cenibra, 50% coton	77
<i>Papiers calandrés</i>	70 µm	36
	85 µm	47
	120 µm	63
	165 µm	74
	200 µm	77
	220 µm	80
<i>Papiers avec des tailles de fibres variables</i>	Fibres de 735 µm	70
	Fibres de 574 µm	71
	Fibres de 500 µm	75
	Fibres de 300 µm	86
<i>Papiers avec des charges</i>	Buvar + TiO <sub>2</sub>	65-67
	Buvar + CaCO <sub>3</sub> (calcite)	65-69
	Buvar + CaCO <sub>3</sub> (aragonite)	63-67
	Buvar + SiO <sub>2</sub>	63-76
	Buvar + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63-75
<i>Papiers avec des lignines</i>	Buvar + résineux	63-70
	Buvar + indulin	63-67
<i>Papiers fabriqués sur une ligne de production</i>	Témoin (220 µm)	78
	Témoin + réticulation	79
	Témoin + charges	81
	Témoin + réticulation + charges	80
	Témoin + greffe	75
	Témoin + réticulation + greffe	75
	Témoin + charges + greffe	78,5
	Témoin + réticulation + charges + greffe	77

<i>Pastilles de constituants du bois</i>	Avicel (cellulose)	14
	Hémicellulose de bouleau	32
	Hémicellulose d'épicéa	27
	Lignine de pin	17
	Lignine de résineux	14
	Lignine indulin	17
	Xylane	12
<i>Pastilles de charges</i>	TiO <sub>2</sub>	50
	CaCO <sub>3</sub>	27
	Kaolin	19

Certains échantillons, comme les buvards associés à des charges, présentent des taux d'air variables en fonction du taux de charges. En effet, l'ajout de certaines charges/poudres va entraîner une variation du taux d'air au sein du matériau.

La plupart des mesures des pastilles et certaines mesures de papiers visent à déterminer les paramètres diélectriques des matériaux qui les constituent. Comme on l'a noté, ces pastilles et papiers sont en réalité un mélange du constituant, que l'on veut analyser, et d'air. Ainsi, lors des extractions (au travers des lois de mélanges) il va falloir prendre en compte ces taux d'air car ils ont un impact important sur les pertes mesurées.

La loi de mélange nécessaire à l'extraction de cette valeur n'est pas nécessairement identique pour chaque mélange. Suivant, la forme que prend la matrice contenant l'air, et le type de poudre ou de fibre, la loi de mélange adéquate pour la modéliser peut être différente. C'est pourquoi une excellente connaissance de la microscopie du milieu est obligatoire pour définir le MME à utiliser pour modéliser les propriétés diélectriques du matériau.

## **II.2. Les composants du bois**

### **II.2.1. La cellulose**

Le but de cette partie est de présenter les propriétés diélectriques intrinsèques de la cellulose, constituant principal du papier. En RF et THz, les techniques de mesures d'échantillons fins sont différentes. La nature des échantillons papiers va nécessiter que les paramètres de la cellulose soient extraits indirectement à l'aide des MME.

En RF, la méthode en cavité ne permet pas la mesure d'échantillons épais et, notamment, est limitée à des échantillons rectangulaires et de dimensions données. Par conséquent, il n'est pas possible de mesurer des pastilles de cellulose. Pour contourner ce problème, nous avons choisi de mesurer des échantillons de densités différentes, puis, en rétrosimulant les résultats des mesures, de déterminer les propriétés intrinsèques de la cellulose seule.

Pour cela, à partir du buvard de référence présentant une épaisseur (120 micromètres) et une densité de cellulose fixe, nous avons synthétisé six feuilles de buvards d'épaisseurs et de taux de cellulose croissants. Pour faire varier la densité de l'échantillon de départ, le papier a subi différents calandrages (compression d'une matière entre deux cylindres à 60°C pour augmenter sa densité) ou repulpage (retour du papier sous une forme de pâte en le mélangeant avec de l'eau avant de lui redonner une forme de papier pour réduire sa densité).

Nous avons ainsi fabriqué des buvards d'épaisseurs variables : 70, 85, 120, 165, 200 et 220 µm et dont le taux d'air varie de 36% à 80% (cf. Tableau 15).

Un papier buvard dans un état sec peut être assimilé à un mélange air/cellulose. Nous avons donc appliqué à ces différents papiers, les lois de mélanges à deux composants,

présentées précédemment (chapitre 1, partie VII). Par une procédure d'ajustement de ces lois aux résultats expérimentaux nous pouvons remonter à un couple **loi de mélange-paramètres diélectriques de la cellulose**.

Pour cela nous avons besoin de :

- Connaître les propriétés diélectriques du matériau auxquelles la cellulose est mélangée : l'air ( $\epsilon = 1$ ),
- déterminer la quantité volumique de chacun des constituants (air et cellulose),
- connaître les propriétés diélectriques des échantillons en fonction du volume d'air et de cellulose.

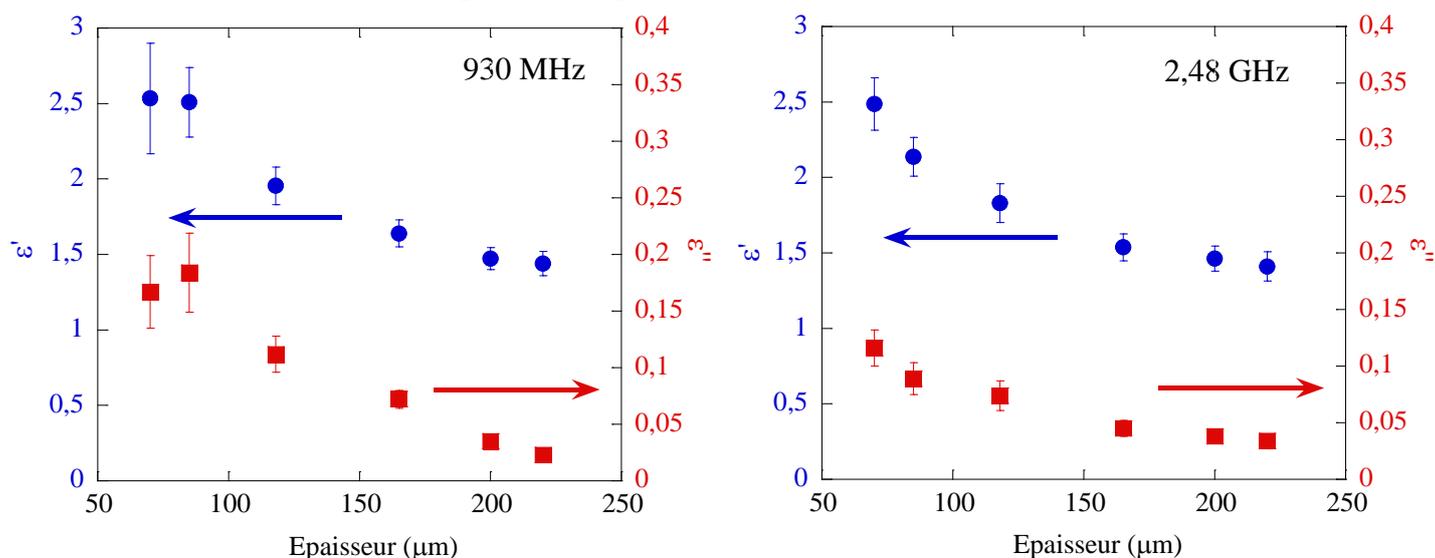
Nous avons présenté dans ce chapitre, partie, II,1 la méthode employée pour extraire les proportions d'air de la mesure d'un échantillon poreux. Les résultats des mesures du pourcentage de cellulose à partir de leur épaisseur et masse sèche, pour les six échantillons de buvards séchés, sont présentés dans le Tableau 16 :

*Tableau 16. Pourcentage de cellulose en fonction de l'épaisseur du papier buvard.*

<i>Echantillon</i>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<i>Epaisseur (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	70	90	120	165	200	220
<i>% de cellulose</i>	64	53	37	26	23	20

La quantité de cellulose, en mole, n'ayant pas changé dans les papiers, le pourcentage de cellulose dans les échantillons diminue avec l'épaisseur. Plus l'épaisseur des papiers augmente, plus d'air il y a, car le papier est de moins en moins dense.

Dans un second temps, nous devons connaître les propriétés diélectriques des échantillons en fonction de leur épaisseur (densité). Ces paramètres ont été extraits par la méthode de cavité à 930 MHz et 2,48 GHz, dans une atmosphère contrôlée à 0% d'eau et à 20°C, en fonction de leur épaisseur (Figure 33).



*Figure 33. Permittivités réelles et imaginaires des buvards calandrés à 930 MHz (à gauche) et à 2,48 GHz (à droite), en fonction de l'épaisseur de l'échantillon, (donc de la densité du papier).*

On peut observer, aux deux fréquences étudiées, que les permittivités relatives réelles (points bleus) et imaginaires (carrés rouges) diminuent lorsque l'épaisseur augmente. Or si l'épaisseur augmente, la quantité d'air dans les échantillons aussi (Tableau 16). Donc, les paramètres du buvard diminuent lorsque la densité en cellulose/fibres diminue.

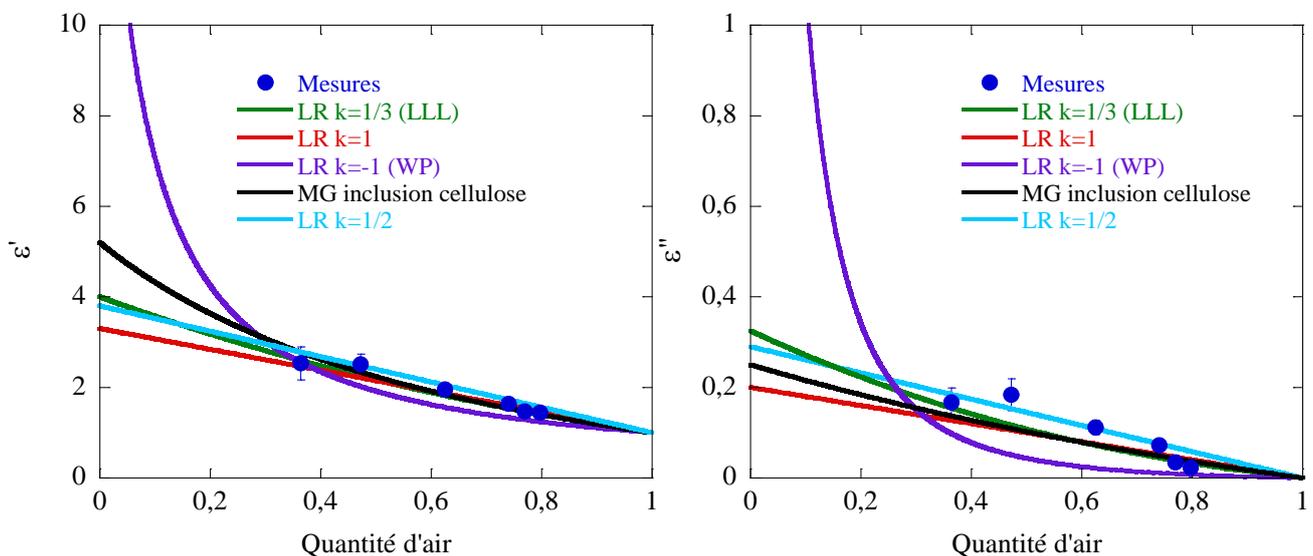
L'air étant, à priori, un « meilleur » « matériau » que la cellulose, il est normal que les propriétés du papier s'en voient améliorées. Entre un échantillon de 70 micromètres d'épaisseur ( $\epsilon = 2,5 - i.0,15$  @930 MHz), et un autre de 220 micromètres ( $\epsilon = 1,5 - i.0,02$ ), on peut noter que les permittivités relatives des papiers sont fortement diminuées.

Nous connaissons maintenant les propriétés diélectriques de l'air, la quantité volumique de chacun des constituants en volume et les propriétés diélectriques des buvards calandrés.

Nous avons donc appliqué les lois de mélange aux matériaux composés d'une quantité d'air et de cellulose variable. En théorie, pour chaque loi de mélange (deux composants : air/cellulose) nous sommes capables de déterminer des paramètres de la cellulose pour que les mesures et les lois de mélanges, associées à ces paramètres, concordent.

Les mesures précédentes ont été tracées en fonction, non plus de l'épaisseur, mais, de la quantité d'air déterminée précédemment. L'ajustement de la permittivité de la cellulose (0% d'air) permet de faire coïncider au mieux les mesures et d'en extraire le couple lois de mélange/permittivité de la cellulose (Figure 34). Il ne s'agit pas ici de trouver la meilleure loi de mélange pour fiter les résultats, mais bien d'utiliser les paramètres de la cellulose comme variable pour chaque modèle, afin d'obtenir le couple  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  de la cellulose correspondant à chacune des lois de mélanges coïncidant avec les mesures.

Afin de conserver la visibilité des graphiques, ne sont représentées sur la Figure 34 que cinq lois de mélanges appliquées à nos mesures à 930 MHz, en fonction du pourcentage d'air dans le papier buvard (au lieu des sept étudiées). La même étude effectuée à 2,48 GHz est présentée en annexe 3, Figure 139)



*Figure 34. Evolution de la permittivité de la cellulose via l'emploi des lois de mélange Lichteneker et Rother pour  $k = 1 ; 1/2 ; 1/3 ; -1$  et Maxwell Garnett (avec inclusion de cellulose) à 930 MHz.*

La Figure 34 présente les résultats des mesures (points bleus) de la permittivité relative réelle (à gauche) et imaginaire (à droite) des papiers calandrés ainsi que les lois de mélange LR  $k = -1, 1/3, 1/2$  et 1 et MG avec inclusion de cellulose à 930 MHz (traits continus). Comme on

peut l'observer, nous avons choisi les paramètres de la cellulose afin de permettre la meilleure correspondance possible entre les mesures et le modèle considéré.

Les propriétés diélectriques de la cellulose de notre papier sont résumées, pour les sept lois de mélanges testées, cette fois, @930 MHz, mais aussi @2,48 GHz (étude qui a aussi été menée) dans le Tableau 17.

*Tableau 17. Propriétés diélectriques ( $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ ) de la cellulose extraite de l'analyse des papiers buvards @930 MHz et 2,48 GHz.*

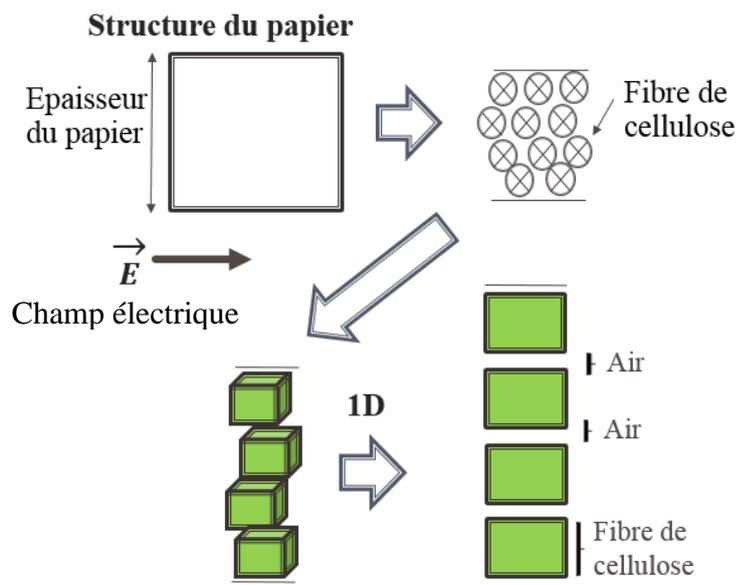
<i>Modèle</i>	<b>930 MHz</b>		<b>2,48 GHz</b>		Description du modèle
	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\epsilon'$	$\epsilon''$	
<i>MG air inclusion</i>	4	0,35	3,8	0,24	Petite inclusion de sphère d'air dans une matrice de cellulose
<i>MG cellulose inclusion</i>	5,2	0,5	5,7	0,75	Petite inclusion de sphère de cellulose dans une matrice d'air
<i>LR k = -1 (WP)</i>	18	9	15	10	Symétrie uni axiale de la matière perpendiculairement au champ E
<i>LR k = 0</i>	5	0,52	5	0,55	Mélange isotropique
<i>LR k = 1/3 (LLL)</i>	4	0,32	4,1	0,35	Mélange de particules de formes sphériques
<i>LR k = 1/2</i>	<b>3,8</b>	<b>0,29</b>	<b>3,5</b>	<b>0,23</b>	<b>Mélange de particules de formes cylindriques ou en flocons.</b>
<i>LR k = 1 (WS)</i>	<b>3,3</b>	<b>0,2</b>	<b>3,3</b>	<b>0,2</b>	<b>Symétrie uni axiale de la matière parallèle au champ E</b>

Nous avons présenté dans le chapitre 1, partie VII, un nombre plus grand de lois de mélanges. Ici, nous n'avons appliqué que sept lois de mélanges. Celles présentées ici, ont été choisies pour leurs capacités à décrire un modèle à deux composants (air + cellulose) mais aussi pour la capacité à en décrire un à trois composants. En effet, les résultats obtenus présentement vont nécessiter, dans la suite de notre étude, d'étendre ces lois de mélange à plus de composants. Cette étude étant plus délicate pour les modèles de Bruggeman et de Polder et Van Santen nous ne les avons pas retenus.

Suivant les modèles, certains donnent des paramètres de la cellulose plus ou moins variables. Il nous faut donc effectuer un contrôle critique de ces diverses lois de mélange et déterminer lesquelles sont les plus à même de fournir les paramètres diélectriques de la cellulose.

G. Torgovnikov [48] a déjà travaillé sur la cellulose. D'après ses conclusions, la cellulose présente, à 1 GHz, une permittivité relative réelle de 3,8 et une permittivité relative imaginaire de 0,19.

Un papier sec peut être apparenté à une succession d'amas de fibres entre lesquelles est interposée de l'air. Si on étudie, dans l'épaisseur, une portion infinitésimale de papier de 40 micromètres, on se rend compte qu'il est constitué d'à peu près quatre fibres de 10 micromètres de diamètre. Comme le présente la Figure 35, la morphologie du papier, vu sous cet angle, se rapproche fortement de la définition du modèle de LR k=1 et k= -1, car l'enchaînement air/fibres peut être apparenté à un enchaînement de couches infinies superposées, qui peuvent être perpendiculaires ou parallèles au champ électrique (Figure 28).



*Figure 35. Structure du papier sec.*

En étudiant toujours la morphologie des fibres du papier (Figure 30), on peut imaginer le papier comme un mélange de fibres en forme de longs spaghettis (longueur 1 mm, diamètre  $\approx$  dizaine de micromètres). Le papier peut alors être apparenté à un mélange de particules de formes cylindriques comme le décrit le modèle de LR pour  $k=1/2$ .

Ainsi, pour différencier les résultats obtenus deux approches sont possibles. On peut trier les paramètres de la cellulose (et donc les modèles) en comparant les valeurs extraites à celles de la littérature, ou alors en confrontant la structure du papier avec la morphologie décrite par le modèle (Tableau 18).

*Tableau 18. Comparaison des résultats numériques des modèles avec la littérature et de la structure des modèles avec la structure du papier.*

	<b>Comparaison littérature/résultats</b>	<b>Comparaison structure du modèle/structure du papier</b>
<i>MG air inclusion</i>		
<i>MG cellulose inclusion</i>		
<i>LR k = -1 (WP)</i>		
<i>LR k = 0</i>		
<i>LR k = 1/3 (LLL)</i>		
<i>LR k = 1/2</i>		
<i>LR k = 1 (WS)</i>		

Les modèles de MG présentent des paramètres 50% plus élevés que ceux déterminés par G. Torgovnikov. Le modèle de LR  $k=-1$  présente lui des valeurs totalement aberrantes ( $\epsilon' = 18$ ,  $\epsilon'' = 9$ ). Enfin, les modèle LR  $k=0$ ,  $1/3$ ,  $1/2$  et  $1$ , présentent des valeurs assez proches de celle de la littérature.

Nous avons extrait les valeurs de permittivité de la cellulose à partir de papiers possédant un taux de cellulose variant entre 20 et 64%. Que l'on se place du côté d'une inclusion d'air dans la cellulose ou l'inverse, nous ne nous trouvons pas dans le cas des faibles pourcentages où ont été définies les lois de mélanges de Maxwell-Garnett.

Les modèles LR  $k=0$  (milieu isotrope), et  $k=1/3$  (particules en forme de sphères) ne décrivent pas correctement la structure du papier telle que nous l'avons présentée.

Par ailleurs, comme nous l'avons dit, la structure du papier se rapproche de celle décrite par LR  $k=1$ ,  $k=-1$  et  $k=1/2$ .

Au terme de cette courte analyse, il reste deux modèles (en gras dans le Tableau 17) dont la description topologique se rapproche de celle du papier, et dont les paramètres sont cohérents avec les résultats de G. Torgovnikov : les modèles de Lichtenecker et Rother pour  **$k=1/2$**  et  **$k=1$** .

En RF, deux modèles restent valables pour décrire la cellulose. Ils seront départagés lors de l'étude du papier humide. Pour le moment, en moyennant les résultats des deux modèles, on peut conclure que **les paramètres de la cellulose** à 930 MHz et 2,48 GHz sont :  **$\epsilon' = 3,3 \pm 10^{-1}$  et  $\epsilon'' = 0,2 \pm 2.10^{-2}$** .

En THz, deux méthodes peuvent permettre de déterminer les paramètres de la cellulose :

- La méthode précédente, sur les buvards calandrés,
- une mesure toute aussi indirecte d'une pastille constituée d'une poudre de fibres de cellulose.

A cause de la technique de mesure (THz-TDS), ces deux méthodes présentent certains avantages et inconvénients.

En THz TDS la nature des échantillons fins entraîne des artefacts de mesures dont nous avons déjà parlé (chapitre 1, partie VI.2). La mesure des papiers buvards (120  $\mu\text{m}$  en moyenne) entraîne donc nécessairement des erreurs sur l'évaluation principalement de la permittivité relative imaginaire de la cellulose. La pastille, plus épaisse (épaisseur de l'ordre du millimètre), présente l'avantage de s'affranchir de ces artefacts de mesures. Cependant, les fibres de la cellulose du buvard et celles fournies pour la fabrication de la pastille sont sensiblement différentes.

Cette partie va donc s'attacher à déterminer, par la mesure de buvards calandrés et de pastilles de poudres de cellulose les paramètres de la cellulose. Il s'agira ensuite de faire un analyse critique des résultats obtenus.

Pour commencer, les mêmes échantillons que pour l'étude en RF ont été étudiés en THz entre 200 GHz et 1500 GHz. En mesurant six buvards d'épaisseurs et donc de pourcentages d'air variable et en appliquant, ensuite, une procédure d'ajustement des lois de mélange aux résultats expérimentaux, nous avons pu remonter aux couples **propriétés diélectriques des fibres de cellulose/modèle** (Figure 36).

De la même façon qu'en RF, la Figure 36 présente les résultats de mesures @1 THz (carrés bleus) avec cinq des modèles à deux composants. En ajustant les paramètres de la cellulose pour ajuster les mesures, on obtient le couple paramètres de la cellulose/modèle. Les mêmes études effectuées à 300 GHz et 650 GHz sont présentées en annexe 3, Figure 140 et Figure 141.

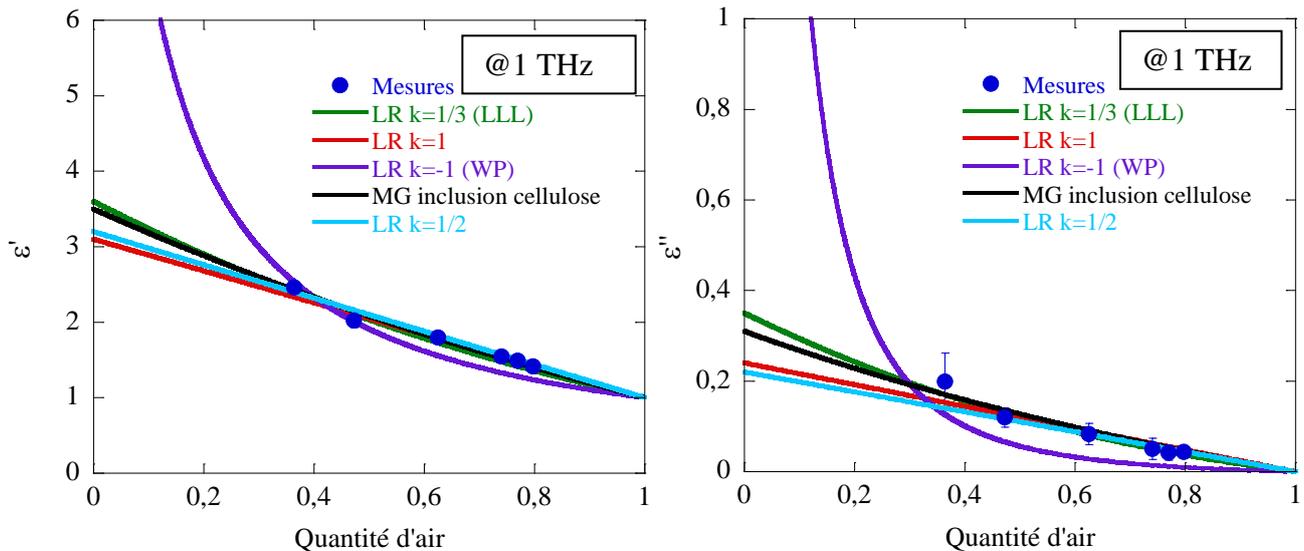


Figure 36. Simulation de la permittivité de la cellulose grâce aux lois de mélange Lichtenecker et Rother pour  $k=1$  ;  $1/2$  ;  $1/3$  ;  $-1$  et Maxwell Garnett avec inclusion de cellulose à 1000 GHz.

Les permittivités supposées extraites de ces simulations sont compilées à trois fréquences dans le Tableau 19 ci-dessous. Les trois fréquences présentées dans ce tableau ont été choisies arbitrairement dans la gamme de fréquence d'étude, tout en évitant les pics d'absorption de la vapeur d'eau (très impactant en THz, cf. Figure 51).

Tableau 19. Permittivités relatives réelles et imaginaires de la cellulose obtenues en utilisant différentes lois de mélanges @300, 650 et 1000 GHz.

Modèle	300 GHz		650 GHz		1000 GHz		Description du modèle
	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\epsilon'$	$\epsilon''$	
MG air inclusion	3,7	0,28	3,6	0,3	3,5	0,31	Petite inclusion de sphère d'air dans une matrice de cellulose
MG cellulose inclusion	4,5	0,58	4,2	0,6	4,2	0,62	Petite inclusion de sphère de cellulose dans une matrice d'air
LR $k = -1$ (WP)	15	10	15	10	15	10	Symétrie uni axiale de la matière perpendiculairement au champ E
LR $k = 0$	4,7	0,5	4,5	0,55	4,2	0,5	Mélange isotropique
LR $k = 1/3$ (LLL)	4	0,33	3,8	0,38	3,6	0,35	Mélange de particules de formes sphériques
LR $k = 1/2$	3,4	0,28	3,3	0,25	3,2	0,22	Mélange de particules de formes cylindriques ou en flocons.
LR $k = 1$ (WS)	3,3	0,24	3,2	0,22	3,1	0,24	Symétrie uni axiale de la matière parallèle au champ E

En THz, les publications font état de propriétés pour la cellulose se trouvant en moyenne à 3 pour  $\epsilon'$  et 0,2 pour  $\epsilon''$ .

Seuls quatre modèles, parmi ceux étudiés, semblent proposer des propriétés proches de celles mesurées en littérature : MG, matrice air, LR  $k=1/3$ , LR  $k=1/2$  et LR  $k=1$ .

De plus, en RF, nous avons conclu que les modèles LR  $k=1$  et LR  $k=1/2$  permettaient à la fois de décrire la morphologie d'un papier sec (Figure 35) mais aussi de s'approcher des

valeurs obtenues par G. Torgovnikov. La morphologie d'un papier se rapproche donc, soit d'un enchainement de plan parallèle au champ électrique, soit d'un mélange de particules en formes de cylindres.

Aucun autre modèle ne se rapproche de ces types de morphologies. Les modèles de MG présument, en effet des taux de cellulose et d'air bien inférieurs à la réalité tandis que les modèles de LR  $k=0$  et  $1/3$  présupposent d'une structuration du papier qui est contraire à la représentation que nous nous en faisons. Enfin, de même qu'en RF le modèle LR  $k=-1$  en THz propose des valeurs de permittivités extraites, pour la cellulose, très supérieures à celles de la littérature. Pour cette raison il a aussi été écarté.

Ainsi, les lois de mélange retenues en THz sont, comme en RF, les modèles de **LR pour  $k=1$  et  $k=1/2$** .

Cependant, comme nous l'avons dit, les résultats obtenus sur la permittivité relative imaginaire de la cellulose peuvent varier à cause des erreurs dues à la mesure d'échantillons fins en THz-TDS. Même si ces résultats semblent cohérents avec ceux obtenus en RF, nous avons choisi, pour les valider, de les comparer à des mesures issues d'une autre technique d'extraction des propriétés de la cellulose : les poudres d'Avicel.

La poudre Avicel® PH-101 est une poudre pure issue du commerce. Elle se présente sous forme de poudre blanche de fibres de cellulose. A partir de celle-ci, nous avons fabriqué 10 pastilles de tailles constantes. Les poudres étaient compactées par une presse de cinq tonnes, pendant une minute. Ces pastilles sont très faciles à mesurer en THz-TDS. En effet, l'épaisseur et l'état de surface de ces matériaux sont plus grandes que pour le papier buvard, les mesures sont donc moins impactées par la morphologie du matériau. Les pastilles obtenues présentent une épaisseur de l'ordre du millimètre et une quantité d'air de 13,6% (32).

Ces pastilles ont été mesurées par THz-TDS à 0% d'eau. Les propriétés diélectriques obtenues sont présentées dans la Figure 37.

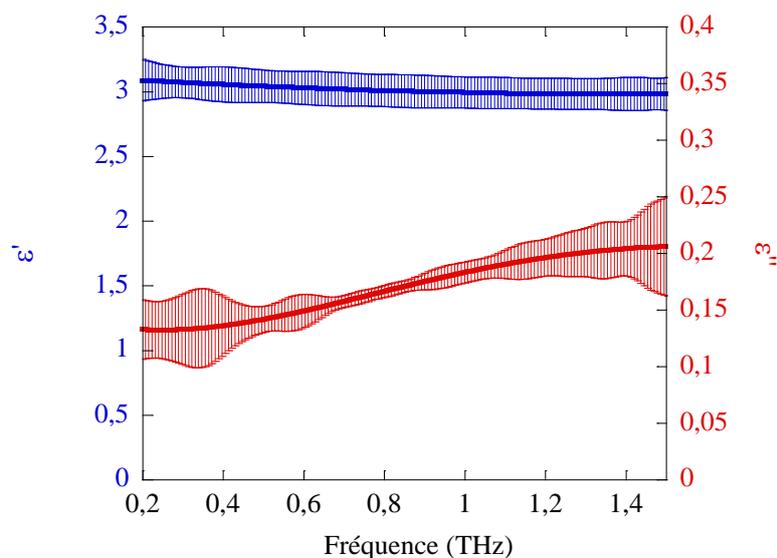


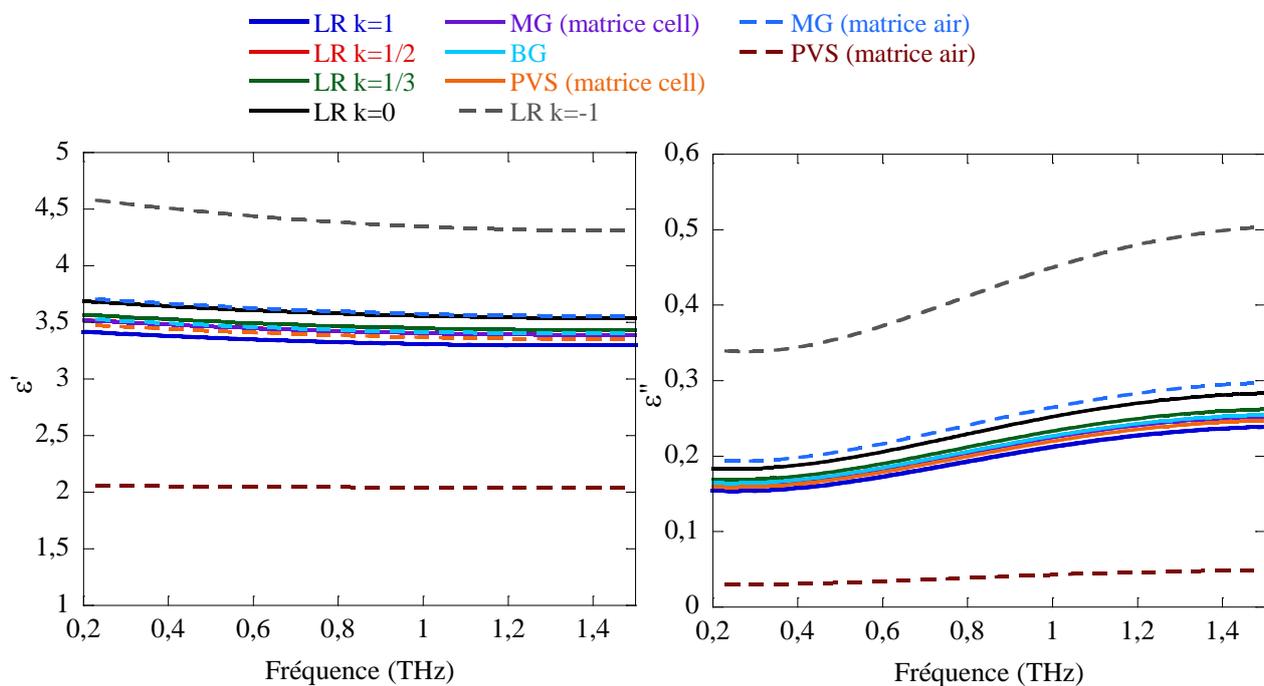
Figure 37. Propriétés diélectriques de l'Avicel sèche entre 200 GHz et 1500 GHz (à droite).

Comme on peut l'observer, la mesure par THz-TDS de ce type d'échantillon permet de s'affranchir des artefacts de mesures précédemment observés. La mesure obtenue est plus

précise. La permittivité relative réelle de la pastille est constante entre 0,2 et 1,5 THz :  $\epsilon' = 3,1 \pm 10^{-1}$ . La permittivité relative imaginaire de la pastille croît, quant à elle, de  $\epsilon'' = 0,14 \pm 2.10^{-2}$  à 200 GHz à  $\epsilon'' = 0,205 \pm 4.10^{-2}$ .

La Figure 37 présente la compilation des résultats de mesures des pastilles de cellulose Avicel. En fait, la pastille d'Avicel ne rend pas parfaitement compte des propriétés de la cellulose. En effet, comme nous l'avons dit, la pastille d'Avicel contient 13,6% d'air. La pastille obtenue par compression n'est donc pas une pastille entièrement faite de cellulose. Pour déterminer les propriétés intrinsèques de la cellulose Avicel il faut donc rétrosimuler les résultats de la Figure 37 avec les MME que nous connaissons, et retirer l'apport de l'air.

La Figure 38 présente les paramètres de la cellulose extraite par les MME présentés dans le chapitre 1, partie VII (LR, MG, PVS, BG). La figure à gauche montre les résultats sur la permittivité relative réelle tandis que la figure de droite présente les résultats sur la permittivité relative imaginaire pour dix modèles différents.



*Figure 38. Extraction des paramètres de la cellulose de l'Avicel avec les modèles de LR, MG, BG et PVS.*

La permittivité relative réelle, extraite des MME, de la cellulose Avicel varie de  $\epsilon' = 2,1 \pm 10^{-1}$  pour PVS (matrice air) (valeur aberrante compte tenu du fait que l'air a une permittivité de 1 et le papier une valeur supérieure à 2,5), à  $\epsilon' = 4,5 \pm 10^{-1}$  @1 THz, pour LR k = -1.

De même, la permittivité relative imaginaire prétendue de la cellulose varie de  $0,02 \pm 10^{-2}$  (PVS, air) à  $0,4 \pm 10^{-2}$  (LR k = -1) @1 THz.

Les barres d'erreurs correspondent aux valeurs mesurées à 1 THz de la pastille d'Avicel (Figure 37).

Ici, comme pour le cas des buvards, tous les modèles ne permettent pas de rendre compte de la morphologie de la pastille. Il s'agit donc, comme précédemment, de trier les modèles en fonction :

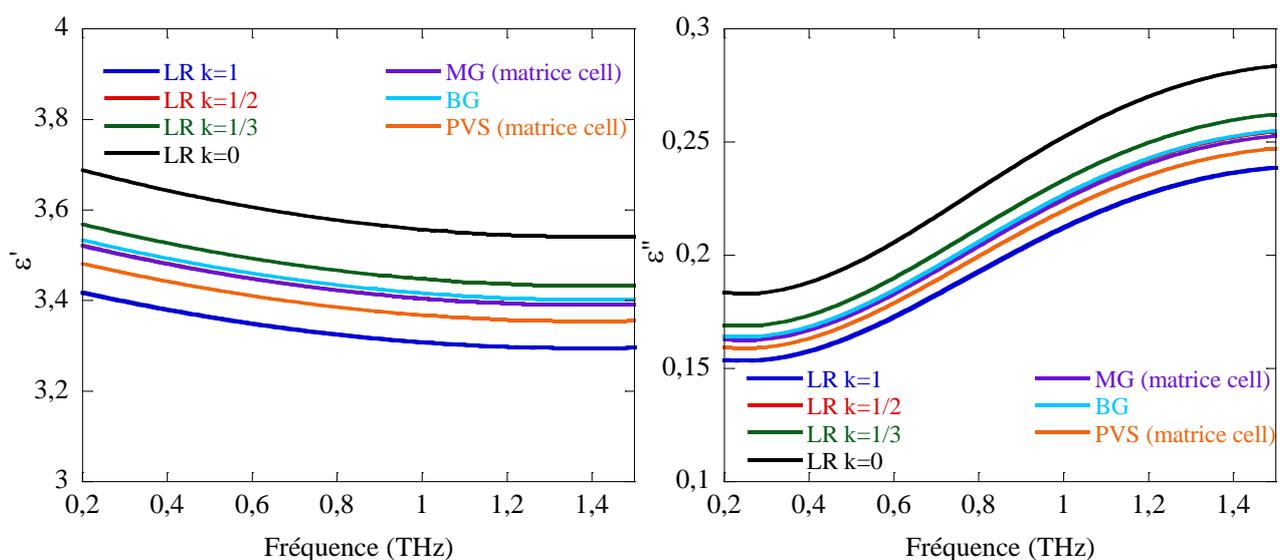
- Des valeurs obtenues, comparées à celles extraites des mesures sur les buvards calandrés et de la littérature,
- De la morphologie de la pastille comparée aux structures proposées par les modèles.

Certains modèles, dont les valeurs de paramètre de la cellulose obtenues sont aberrantes, comme le modèle de PVS (matrice air) ( $\epsilon = 2,1 - i.0,02$ ) et de LR  $k = -1$  ( $\epsilon = 4,5 - i.0,4$ ), sont facilement écartables. Les autres modèles proposent des extractions des paramètres de la cellulose en assez bon accord avec les résultats de l'études des buvards calandrés et de la littérature.

Une pastille de poudre d'Avicel (86% de cellulose, 14% d'air) peut être assimilée à une succession de couches parallèles (LR  $k=1$  ou  $-1$ ). La compression ayant mélangé parfaitement les divers constituants, la pastille peut aussi être vue comme un milieu isotrope (LR  $k=0$ ). De plus, une pastille de poudre de cellulose peut aussi correspondre à un mélange de particules de formes cylindriques (LR  $k=1/3$ ), ou encore à un mélange de particules sphériques dans une matrice de cellulose (MG, PVS), dans un milieu effectif (BG) ou mélangée à d'autres particules sphériques, ici l'air, (LR  $k=1/2$ ).

Parmi les modèles restants, il reste des modèles dont les morphologies sont incohérentes, malgré des paramètres de celluloses cohérents. Ainsi, les modèles de MG et PVS pour une matrice d'air présentent des valeurs de permittivité réelle et imaginaire proches de celles déterminées avec les buvards. Cependant, de par le faible taux d'air dans nos pastilles (13,6%), qui semble plus correspondre à MG et PVS avec pour matrice cellulose, nous avons écarté ces deux modèles.

Ainsi, les sept modèles conservés sont les suivants : LR  $k=1$ , LR  $k=1/2$ , LR  $k=1/3$ , LR  $k=0$ , MG (matrice cellulose), BG et PVS (matrice cellulose). Les permittivités réelles et imaginaires de la cellulose obtenues par ces différents modèles ont été tracées dans la Figure 39.



*Figure 39. Extractions retenues des paramètres de la cellulose de l'Avicel avec les modèles de LR, MG, BG et PVS.*

Comme on peut le voir, les résultats des extractions par rétrosimulation d'une pastille d'Avicel donnent, pour les sept modèles, des résultats relativement proches. Les permittivités réelles et imaginaires obtenues sont comprises dans des barres d'erreurs plutôt faibles.

Notons d'abord que les résultats de LR  $k=1/2$  et MG (matrice cellulose) sont très proches. C'est la raison pour laquelle on ne parvient pas à distinguer le modèle de LR  $k=1/2$  sur la figure, car il est superposé au modèle de MG.

Notons ensuite que les structures décrites par les différents modèles sont toutes aussi à même de correspondre à la morphologie de notre pastille d'Avicel. Pour cette raison, les paramètres obtenus par les sept modèles sont tous, à priori, corrects. Nous avons donc évalué les paramètres de la cellulose par une moyenne des modèles. La barre d'erreur inférieure a été définie par le modèle donnant les valeurs les plus faibles (LR  $k=1$ ), et la barre d'erreur supérieure par celui donnant les valeurs les plus hautes (LR  $k=0$ ). Par exemple, à 1 THz, **les propriétés diélectriques de la cellulose** ont été évaluées à  $\epsilon' = 3,5 \pm 2.10^{-1}$  et  $\epsilon'' = 0,225 \pm 2,5.10^{-2}$ .

Notons enfin que l'allure de la permittivité relative imaginaire de la cellulose, obtenue par la méthode des pastilles, ne souffre pas des artefacts de mesure d'échantillons fins. Nous n'avons par ailleurs pas mesuré exactement la même cellulose que celle du buvard, cependant les résultats sur la permittivité relative imaginaire sont plus précis.

En conclusion, par la méthode des buvards calandrés, deux lois de mélange nous ont permis d'extraire les propriétés diélectriques de la cellulose (LR  $k=1, 1/2$ ). Dans le cas de la poudre de cellulose sept modèles ont été retenus, et moyennés.

Nous avons compilé les résultats des deux types d'extraction des propriétés de la cellulose dans le Tableau 20.

*Tableau 20. Permittivité relative réelle et imaginaire de la cellulose obtenue en deux méthodes différentes @300, 650, 850 et 1000 GHz.*

	$\epsilon'$			$\epsilon''$		
	Buvard calandré		Pastille Avicel	Buvard calandré		Pastille Avicel
	LR $k=1$	LR $k=1/2$	Moyenne	LR $k=1$	LR $k=1/2$	Moyenne
300 GHz	3,3	3,4	3,5	0,24	0,28	0,165
650 GHz	3,2	3,3	3,5	0,22	0,25	0,2
850 GHz	3,15	3,25	3,25	0,22	0,23	0,22
1000 GHz	3,1	3,2	3,5	0,24	0,22	0,225

Si on s'intéresse aux paramètres de la cellulose, obtenus par les deux méthodes, on peut observer une très bonne concordance des permittivités réelles. La permittivité relative imaginaire est, quant à elle, en très bon accord entre les deux méthodes à partir de 850 GHz.

La méthode des buvards calandrés, en THz, présente le problème que la nature des échantillons papiers entraîne, en THz-TDS, un artefact de mesure sur les échantillons fins. Cet artefact crée une oscillation de la permittivité relative imaginaire mesurée.

En réalité, l'oscillation induite par la faible épaisseur des buvards calandrés augmente la valeur de permittivité mesurée à basse fréquence. Pour cette raison la valeur de permittivité relative imaginaire déterminée par la méthode des buvards (que ce soit par LR  $k=1$  ou  $k=1/2$ ) est supérieure à celle obtenue par la méthode des pastilles.

Si les paramètres de la cellulose obtenus à l'aide des buvards permettent une meilleure connaissance de la cellulose dans le papier, ceux-ci sont fortement impactés par l'oscillation à basse fréquence. Les paramètres obtenus pour la cellulose issue de l'Avicel permettent de pallier ce problème, sans pour autant correspondre parfaitement à de la cellulose de papier.

En conclusion, on peut raisonnablement évaluer les propriétés diélectriques de la cellulose, comme étant égales à celles déterminées par les pastilles à basse fréquence, et au-delà de 850 GHz, comme étant égales à la moyenne des deux méthodes. Par exemple à 1 THz, on trouve :  $\epsilon'_{\text{cellulose}} = 3,3 \pm 2.10^{-1}$  ;  $\epsilon''_{\text{cellulose}} = 0,22 \pm 2.10^{-2}$ .

Plus tard, ces résultats seront réutilisés et notamment, permettront de déterminer un modèle d'étude de papier plus complexe, constitué d'air, de cellulose, mais aussi d'eau et de charges. Suivant la méthode employée pour extraire les paramètres de l'eau, les paramètres de la cellulose devront être ceux obtenus par l'une des deux méthodes décrites ci-dessus. La méthode des pastilles permettra d'évaluer les propriétés de pastilles d'Avicel humide (notamment pour extraire les paramètres de l'eau liée) et celle des buvards sera employée pour étudier les papiers humides et chargés.

## II.2.2. Caractéristiques de la cellulose

### II.2.2.1. La longueur des fibres

Les fibres de cellulose peuvent atteindre différentes longueurs en fonction du temps de raffinage et du type de bois employé. Le but de cette étude est de vérifier si la longueur des fibres a un impact sur les propriétés diélectriques des papiers.

Pour cela, nous avons fabriqué quatre échantillons à partir de fibres de tailles « contrôlées » issus du commerce (Technocell). Les quatre papiers possédaient, respectivement, des longueurs de fibres de : 735, 574, 500 et 375 micromètres.

Les papiers formés de fibres de taille variable ont été mesurés à 930 MHz et 2,48 GHz à 20°C et 0% d'eau (pour s'affranchir des pertes dues à l'eau).

Les résultats des mesures sont présentés dans la Figure 40.

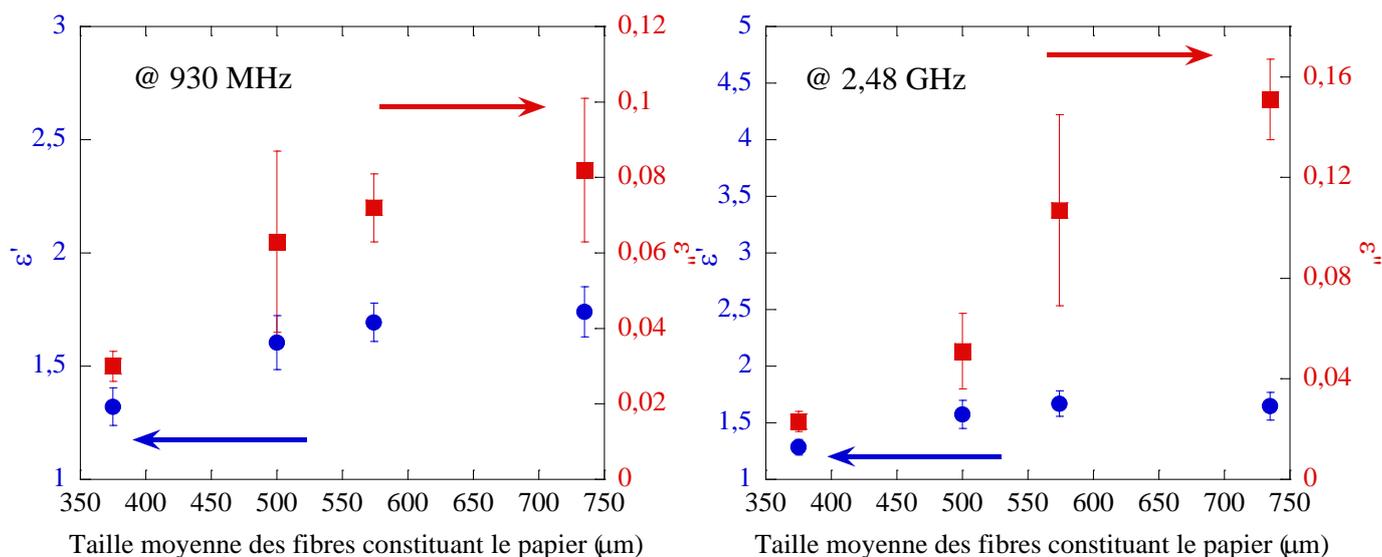


Figure 40. Propriétés diélectriques des papiers fabriqués à partir de fibres de tailles différentes en fonction de la taille moyenne de ces fibres à 930 MHz (à gauche) et 2,48 GHz (à droite).

La Figure 40 présente les résultats des mesures RF en fonction de la taille moyenne des fibres constituant les papiers à 930 MHz et 2,48 GHz. En bleu sont présentées les valeurs de permittivité relative réelle et en rouge celles de la permittivité relative imaginaire des papiers en fonction de la longueur moyenne des fibres.

On peut facilement observer que, plus la taille des fibres augmente, plus les permittivité relative réelle et imaginaire des papiers croissent. On peut notamment observer à 930 MHz et 2,48 GHz la très faible valeur de la permittivité relative imaginaire des papiers constitués des fibres les plus petites. En effet, pour des fibres de tailles très faibles, la permittivité relative imaginaire atteint  $0,03 \pm 1.10^{-3}$  @930 MHz et  $0,023 \pm 0,5.10^{-3}$  @2,48 GHz. Pour rappel, le papier buvard @930 MHz avait une permittivité relative imaginaire proche de 0,1 dans les mêmes conditions de mesures. Ces valeurs sont très faibles et pourtant peuvent ne pas être liées à la taille des fibres. Car, si la densité des échantillons est différente, les pertes pourraient n'être impactées que par les effets de l'augmentation ou de la diminution de la quantité d'air.

Pour vérifier si ce phénomène de diminution de la permittivité relative réelle et imaginaire dépendait de la taille des fibres, ou simplement de la diminution de la densité, nous avons étudié les papiers avec plus de précision. Ces papiers ont été pesés à sec et le pourcentage d'air constituant chaque papier a été déterminé.

Le Tableau 21 montre le récapitulatif des pourcentages d'air dans les échantillons de tailles de fibres différentes déterminées dans le chapitre 2, partie II,1 :

*Tableau 21. Pourcentage d'air dans les échantillons de tailles de fibres différentes.*

<i>Taille des fibres</i>	<b>735 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>574 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>500 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>375 <math>\mu\text{m}</math></b>
<i>Pourcentage d'air</i>	70%	71%	75%	86%

On observe, dans le Tableau 21, que, plus la taille des fibres diminue, plus le pourcentage d'air dans les papiers augmente. Il semble donc, en effet, que les échantillons que nous avons mesurés cumulent deux effets : densité et tailles de fibres. Il est donc possible que la baisse des pertes mesurées soit seulement due à la baisse de densité des échantillons.

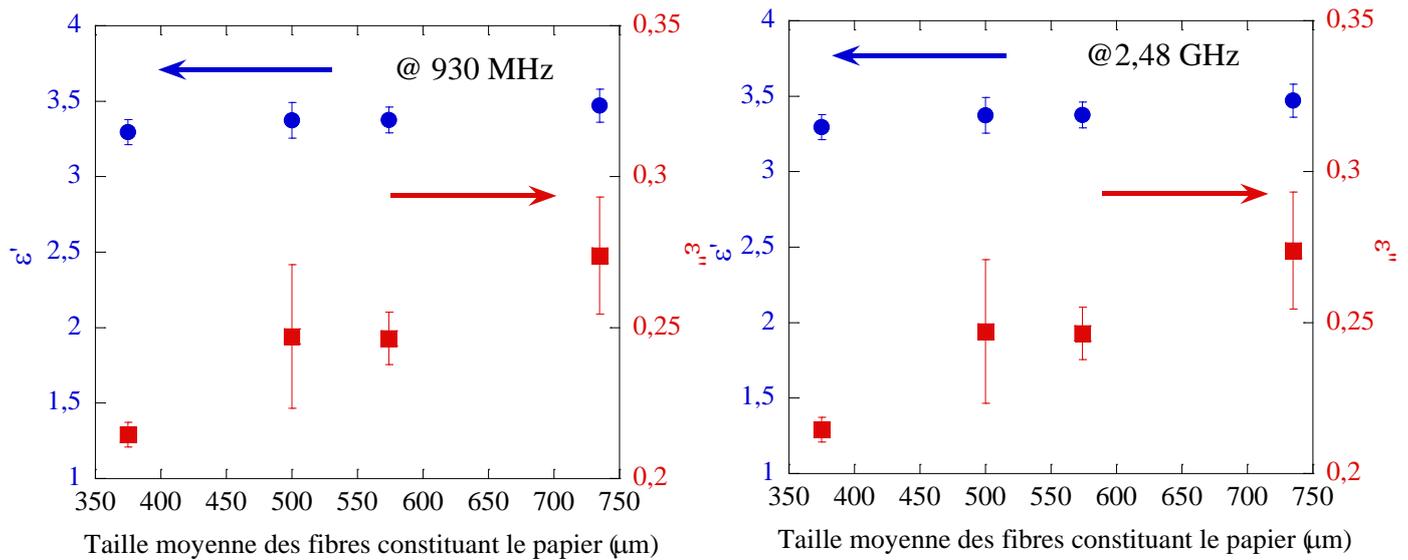
Afin de décorréler les deux effets nous avons calculé les paramètres intrinsèques des fibres de cellulose de ces papiers. Ces échantillons sont constitués d'air et de cellulose (dont les fibres sont de tailles différentes). Nous avons, indépendamment de la quantité d'air, calculé les propriétés diélectriques de ces fibres en utilisant des MME (méthode utilisé précédemment).

Précédemment nous avons retenu deux modèles pour l'extraction des propriétés de la cellulose : LR k=1 et LR k=1/2 (cf. chapitre 2, partie II, 1). Or, nous montrerons, dans le chapitre 3 que seul le modèle LR k=1 permet une bonne description du matériau papetier sec ou humide. Nous avons donc effectué la rétrosimulation uniquement avec le modèle LR k=1.

La Figure 41 présente donc les paramètres rétrosimulés, avec LR k=1, de la cellulose des échantillons en fonction de la taille des fibres les constituant à 930 MHz et 2,48 GHz.

En bleu sont présentés les résultats des extractions de la permittivité relative réelle des fibres de cellulose, et en rouge les résultats des extractions de leur permittivité relative imaginaire.

Comme on peut l'observer la permittivité relative réelle de la cellulose des papiers fabriqués avec des fibres de tailles différentes reste relativement constante en fonction de la longueur des fibres ( $\epsilon' = 3,3 \pm 5.10^{-2}$  à 930 MHz et 2,48 GHz).



*Figure 41. Propriétés diélectriques de la cellulose des papiers fabriqués à partir de fibres de tailles différentes en fonction de la taille moyenne de ces fibres à 930 MHz (à gauche) et 2,48 GHz (à droite).*

Par ailleurs, la permittivité relative imaginaire des fibres de cellulose augmente avec l'augmentation de leur taille. Des fibres de longueur 375 micromètres présentent en effet, à 930 MHz, des pertes 20% plus faibles ( $\epsilon'' = 0,21 \pm 5.10^{-3}$ ) que celles des fibres de 735 micromètres ( $\epsilon'' = 0,27 \pm 2.10^{-2}$ ).

Les effets dus à la longueur des fibres de cellulose, décorrélés des effets dus à la densité, ont montré qu'effectivement, la taille des fibres impactait les pertes diélectriques.

En conséquence, si les pertes des papiers mesurées dans la Figure 40 sont un mélange des effets de densité et de taille de fibres (car les pertes mesurées initialement sont supérieures à celles ayant pour cause la longueur des fibres uniquement), nous avons montré que la longueur des fibres avait tout de même une certaine influence sur les pertes (environ 20%).

Nous avons effectué la même étude en THz. Les paramètres mesurés des papiers avec des fibres de tailles différentes ont été obtenus lors de mesures THz-TDS à 20°C et 0% d'humidité à 450 et 850 GHz (Figure 42).

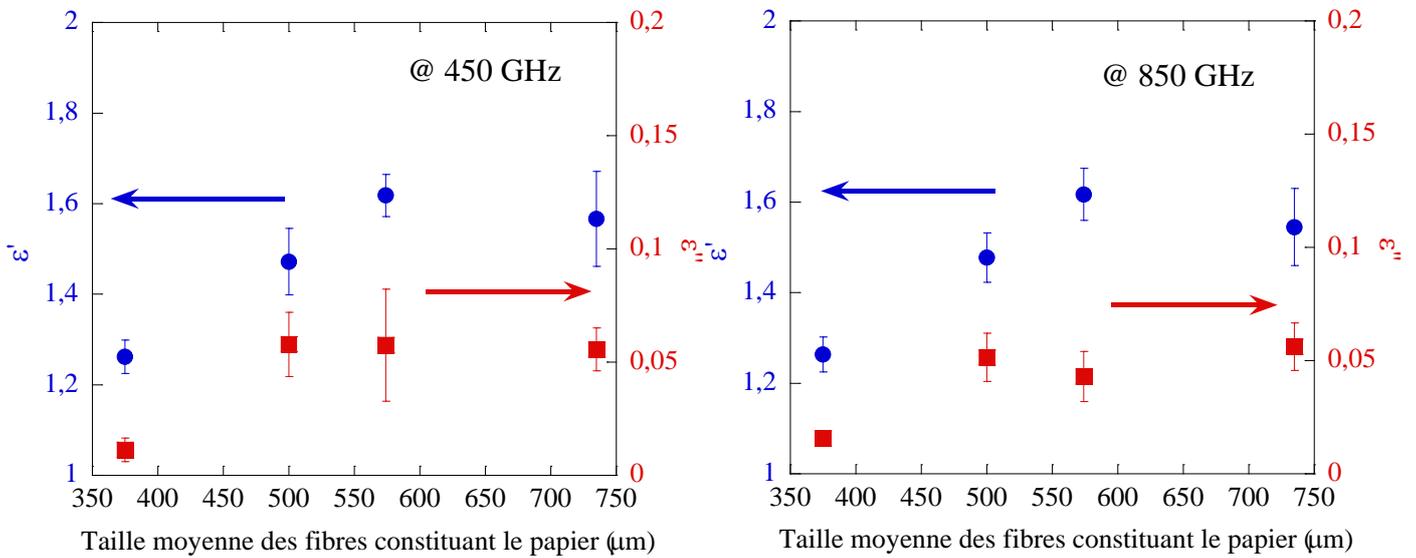


Figure 42. Propriétés diélectriques des papiers fabriqués à partir de fibres de tailles différentes en fonction de la taille moyenne de ces fibres à 450 GHz (à gauche) et 850 GHz (à droite).

A 450 GHz, comme à 850 GHz, les permittivités relatives réelles des papiers avec des fibres de tailles croissantes varient entre  $1,25 \pm 10^{-2}$  et  $1,6 \pm 10^{-1}$ . Les permittivités relatives imaginaires croissent en fonction de la taille des fibres ( $\epsilon'' = 0,01 \pm 10^{-3}$  pour 375 micromètres @450 GHz et 850 GHz,  $\epsilon'' = 0,06 \pm 10^{-2}$  pour 735 micromètres @450 GHz et 850 GHz).

Cependant ces échantillons, comme en RF, présentent des taux d'air variables. Ainsi, par rétrosimulation (LR k=1), nous avons extrait les paramètres des fibres de cellulose indépendamment de la quantité d'air dans les échantillons. Les paramètres obtenus sont tracés sur la Figure 43.

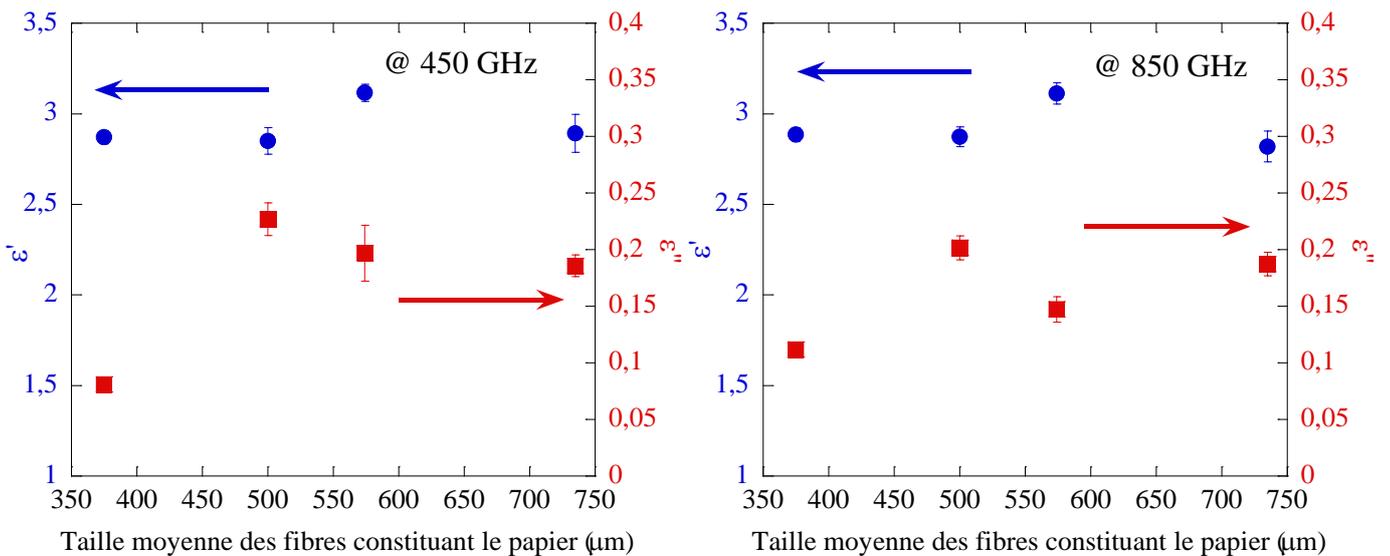


Figure 43. Propriétés diélectriques de la cellulose des papiers fabriqués à partir de fibres de tailles différentes en fonction de la taille moyenne de ces fibres à 450 GHz (à gauche) et 850 GHz (à droite).

A 450 GHz et 850 GHz, on observe qu'en fonction de la taille des fibres, les permittivités relatives réelles des papiers sont constantes ( $\epsilon' = 3 \pm 10^{-1}$ ). Les permittivités relatives imaginaires semblent cependant croître lorsque la taille des fibres augmente. Ainsi la permittivité relative imaginaire des fibres de 375 micromètres de diamètre est égale à  $0,075 \pm 10^{-4}$  et celle-ci semble augmenter vers une asymptote aux alentours de 600 micromètres pour une valeur de  $\epsilon'' = 0,2 \pm 3 \cdot 10^{-2}$  à 450 GHz. Les résultats à 850 GHz sont similaires.

En conclusion, il semble que diminuer la longueur des fibres de cellulose permet, en RF et THz, de réduire les pertes des papiers. Ce type de résultats est très intéressant mais difficilement transposable dans la chaîne de production de l'industrie papetière, pour réduire les pertes (certes de quelques pourcents) à faible coût.

### II.2.2.2. La cristallinité

Comme nous l'avons déjà écrit plus haut, la cellulose du papier est un polymère qui présente des zones dites amorphes et cristallines. Afin de comprendre et d'analyser, l'impact de cette cristallinité sur la permittivité des papiers, et plus particulièrement sur les pertes, nous avons fabriqué des échantillons présentant divers taux de cristallinité. Généralement, dans la nature, plus les fibres de cellulose sont grandes plus la cellulose est cristalline. Une diminution de la taille des fibres de cellulose entraîne ainsi une diminution sensible du nombre de zones cristallines mesurées par diffraction rayon-X [129]. Afin de profiter de cela, des échantillons constitués de divers pourcentages de MicroFibrille de Cellulose (MFC) (longueurs microscopiques) et de NanoCristaux de Cellulose (NCC [31]) (bâtonnets nanométriques) ont été élaborés. Le mélange de ces deux composants permet d'obtenir des échantillons présentant des taux variables de cristallinité.

Des MFC ont été obtenues par cinq traitements mécaniques (homogénéisateur entre fer sous pression). Une fibre de cellulose mesure 1 à 2 mm de long pour 30 à 60  $\mu\text{m}$  de diamètre, tandis qu'une MFC mesure 1 à 10  $\mu\text{m}$  de long pour 35 Å de diamètre. Ces fibres, bien que toujours quelque peu cristallines, sont très amorphes.

Les NNC sont des matériaux 100% cristallins. Pour les obtenir, les zones cristallines de la cellulose sont séparées des zones amorphes à l'aide d'un traitement chimique (hydrolyse chimique). Les NCC, sont ensuite récoltés dans une suspension aqueuse. Ils présentent des tailles de fibres sensiblement inférieures aux microfibrilles de cellulose. En effet, leurs fibres sont comprises entre 50 et 500 nm de longueur pour un diamètre de 2 à 30 nm.

En ajoutant un pourcentage variable de NCC à des MFC, nous avons obtenu des échantillons allant d'un faible pourcentage de cristallinité (entre 0 et 10%), pour l'échantillon contenant 100% de MFC, à un matériau présentant une cristallinité de 100% pour l'échantillon de 100% de NCC. Ces échantillons, présentant des taux de cristallinité croissants en fonction de la quantité de NCC (par pas de 20%) ont été mesurés après séchage par la méthode des cavités (Chapitre I partie II). Les résultats à 930 MHz et 2,48 GHz sont présentés dans la Figure 44.

En bleu et en rouge sont respectivement présentées les permittivités relatives réelles et imaginaires à 930 MHz et 2,48 GHz des échantillons, en fonction du ratio de NCC. Plus ce ratio augmente, plus le taux de cristallinité est censé augmenter dans les échantillons.

Les résultats ne montrent aucun effet notable de la cristallinité. Les permittivités relatives réelles ( $\epsilon' = 3,25 \pm 2 \cdot 10^{-1}$ ) et imaginaires ( $\epsilon'' = 0,2 \pm 5 \cdot 10^{-2}$ ), aux deux fréquences, ne varient pas en fonction du taux de NCC.

En conclusion, augmenter le taux de cristallinité et ainsi la taille des fibres de cellulose, n'impacte pas de façon notable le comportement des papiers en RF. Le taux de cristallinité des

papers dans ce domaine n'est donc pas un facteur sur lequel il est pertinent de jouer pour réduire lesdites pertes diélectriques du papier.

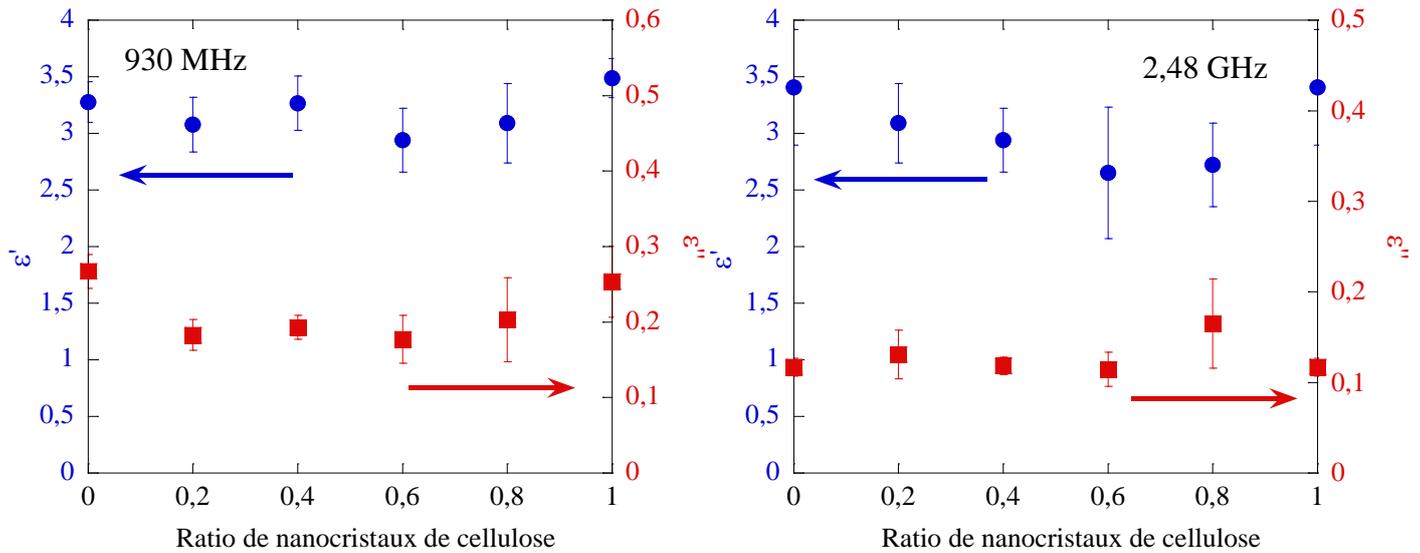


Figure 44. Permittivités diélectriques des MFC en fonction du ratio de nanocristaux de cellulose (NCC) à 930 MHz (à gauche) et à 2,48 GHz (à droite).

Les échantillons présentés précédemment, qui possèdent, en fonction du taux de NCC, une cristallinité variable, ont aussi été mesurés par THz-TDS. Plus le taux de NCC, au sein du matériau NCC/MFC, est important, plus le taux de cristallinité est grand. Le but était donc d'observer si l'élévation du taux de cristallinité avait un impact sur les mesures THz.

Les résultats de mesures obtenus par THz-TDS ont été rassemblés sur la Figure 45.

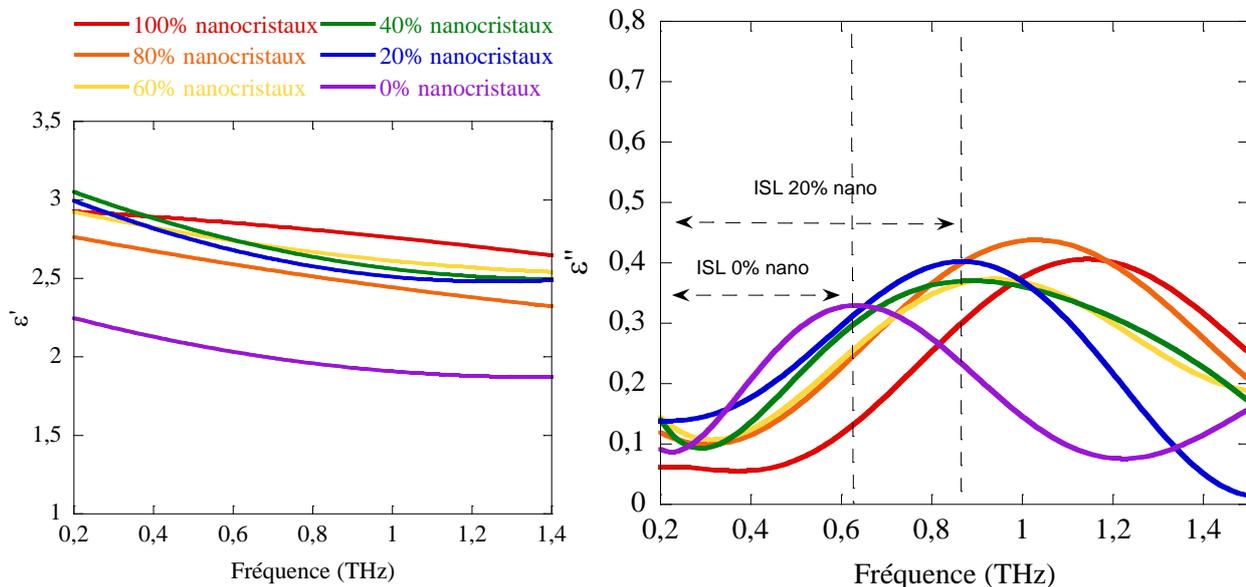


Figure 45. Permittivité relative réelle (à gauche) et imaginaire (à droite) des échantillons cristallins en fonction de la fréquence pour des teneurs en nanocristaux de cellulose variable (0 à 100 %).

Comme on peut l'observer, la permittivité relative réelle (à gauche) des différents échantillons varie peu en fonction du taux de cristallinité ( $\epsilon' = 2,9 \pm 2.10^{-1}$ ). Seul l'échantillon avec le plus faible taux de cristallinité présente une permittivité plus faible que les autres échantillons ( $\epsilon' = 2 \pm 2.10^{-1}$ ).

Concernant l'évolution de la permittivité relative imaginaire (à droite) en fonction de la cristallinité, on peut observer que la valeur moyenne de  $\epsilon''$  est constante et est comprise entre 0,17 et 0,22. Toutefois, du fait du caractère oscillatoire des résultats, la détermination précise de  $\epsilon''$  est impossible.

Plus précisément, les mesures de permittivité relative imaginaire présentent des oscillations qui se déplacent de la gauche vers la droite et qui ont des largeurs augmentant avec le taux de NCC. Nous avons déjà observé ce type de comportement sur le papier buvard. C'est un artefact de mesure causé par le fait que l'échantillon de papier est très fin ici et particulièrement mal défini, et non plan à faces parallèles. On peut utiliser l'épaisseur de l'échantillon pour remonter à la période de l'oscillation.

Nous avons défini l'ISL dans le chapitre 1, VI.2. Les échantillons, en fonction de la cristallinité, présentent une épaisseur décroissante ( $\epsilon_{0\% \text{ NCC}} = 130$  micromètres,  $\epsilon_{100\% \text{ NCC}} = 50$  micromètres). A cause de ces épaisseurs variables, on observe donc les pics des ISL dans l'ordre de cristallinité croissante. Ce phénomène n'est pas à mettre sur le compte de la variation de la cristallinité, mais bien sur le compte de la diminution de l'épaisseur des échantillons mesurés (ainsi  $\text{ISL}_{0\% \text{ nano}} = 800$  GHz et  $\text{ISL}_{100\% \text{ nano}} = 1700$  GHz).

En THz, compte tenu des oscillations, nous n'observons ni variation de permittivité relative réelle, ni changement de permittivité relative imaginaire, qui reste en moyenne constante.

En conclusion, en RF et THz, nous n'avons pas, à priori, observé d'impact dû à la cristallinité des échantillons. Les papiers ne semblent donc pas être impactés par une augmentation ou une diminution de la cristallinité. Afin de réduire les pertes des papiers, jouer sur leur cristallinité ne sera donc d'aucune utilité.

### II.2.3. Les autres composants du bois

Comme nous l'avons vu dans l'introduction du chapitre 2, la fabrication d'un papier nécessite de séparer la cellulose de certains des autres composants du bois, tels que la lignine (donnant une couleur noirâtre au bois) et l'hémicellulose.

Cette partie se propose donc de présenter les résultats des mesures de ces divers matériaux qui sont inhérents à l'industrie papetière, et qui pourraient présenter un intérêt mécanique et physique [40], [41].

#### II.2.3.1. Les lignines

En THz, nous avons la possibilité de mesurer des échantillons sous forme de poudre (Avicel). Cependant, en RF, de par la nature de la méthode en cavité que nous avons choisie, nous ne pouvons pas effectuer le même type de mesures. Pour pallier ce problème, nous avons choisi de mesurer les propriétés des lignines par un moyen indirect. Nous avons fabriqué deux papiers buvards constitués de cellulose, d'air et de deux types de lignines : la lignine de Kraft issue de résineux (extraite de la liqueur noire lors de la fabrication du papier) et de la lignine issue du commerce (synthétique). En mesurant les propriétés de ces papiers à des taux variables de lignine nous sommes capables, par rétrosimulation à l'aide des MME, de retrouver les propriétés des poudres de lignine.

On montrera dans le chapitre 3, qu'en RF, lorsqu'on associe le buvard à des charges ou des poudres, le modèle de MG avec pour matrice la cellulose, permet mieux de rendre compte de la variation des propriétés diélectrique des papiers. Le choix de ce modèle est justifié par la

morphologie du papier lorsqu'on lui adjoint une poudre de lignine. En effet, mélanger de la lignine sous forme de poudre dans un papier, revient à ajouter un matériau sous forme de particules sphériques dans une matrice de cellulose (MG).

Ainsi, en mesurant quatre échantillons de papiers mélangés à des quantités variables de poudres de lignines (0%, 5%, 10% et 20% en masse) nous avons été capables de rétrosimuler les propriétés diélectriques de ces lignines grâce à MG. Les résultats, comparés à ceux obtenus sur la cellulose dans la partie 2, sont présentés dans le Tableau 22.

*Tableau 22. Propriétés diélectriques des lignines obtenues par rétrosimulations (MG) et comparées à la cellulose à 930 MHz et 2,48 GHz.*

	$\epsilon$ @930 MHz	$\epsilon$ @2,48 GHz
<b>Lignine de résineux</b>	2,67 - 0,09i	2,56 - 0,093i
<b>Lignine synthétique</b>	2,43 - 0,08i	2,38 - 0,085i
<b>Cellulose (LR k=1)</b>	3,3 - 0,2i	3,3 - 0,2i

Les permittivités réelles et imaginaires de la lignine, obtenues par rétrosimulation, sont significativement plus faibles que celles obtenues pour la cellulose ( $\epsilon'_{\text{lignine moyenne}} = 2,55$ ,  $\epsilon'_{\text{cellulose}} = 3,3$  ;  $\epsilon''_{\text{lignine moyenne}} = 8.10^{-2}$ ,  $\epsilon''_{\text{cellulose}} = 2.10^{-1}$ ). Il semble qu'en RF, les propriétés de la lignine soient meilleures (du point de vu des pertes) que celles de la cellulose.

Ainsi, en RF, ajouter de la lignine dans les papiers pour réduire les pertes pourrait être intéressant. Cependant, la particularité des lignines, qui est de noircir le papier, pourrait entraîner des effets inesthétiques et une augmentation des coûts d'imprimabilités non désirés.

Lors de l'étude des paramètres de la cellulose en THz, nous avons vu une méthode permettant de les extraire des mesures d'une pastille d'Avicel. En suivant la méthode d'empastillage décrite précédemment, et en appliquant les mêmes modèles et rétrosimulations, nous avons pu tracer les permittivités réelles et imaginaires de ces composés. Celles-ci ont été obtenues à l'aide des sept lois de mélanges décrivant le mieux la géométrie des pastilles (LR k=0, 1/2, 1/3 et 1, MG (matrice cellulose), Bruggeman et PVS (matrice cellulose)).

Afin de déterminer les propriétés diélectriques des composés ligneux dans le domaine THz, trois pastilles de lignine ont, de la même manière, été mesurées :

- Deux issues de résineux :
  - Lignine de pins (qui n'a pas pu être mesurée en RF),
  - Lignine fabriquée avec un mélange de lignines de divers résineux
- Une lignine synthétique (indulin).

Les résultats des mesures obtenues sur toute la gamme de fréquence sont présentés dans l'annexe 2 et ont ensuite été compilés dans le Tableau 23 pour trois fréquences représentatives: 300, 650 et 1000 GHz. Les paramètres présentés sont les paramètres moyens obtenus à partir des résultats des sept modèles retenus. Ils sont encore comparés à ceux de la cellulose extraite de la partie 2 de ce chapitre.

Tableau 23. Permittivité relative réelle et imaginaire des lignines et de la cellulose (Avicel) extraite en utilisant les cinq MME correspondant à la structure d'une pastille à 300, 850 et 1000 GHz.

Composé	$\epsilon$			
	Pin	Résineux	Synthétique	Cellulose (Avicel)
<b>300 GHz</b>	3,6 - i.0,12	3,55 - i.0,11	3,8 - i.0,15	3,3 - i.0,165
<b>850 GHz</b>	3,5 - i.0,2	3,45 - i.0,2	3,7 - i.0,25	3,3 - i.0,2
<b>1000 GHz</b>	3,45 - i.0,22	3,4 - i.0,22	3,65 - i.0,27	3,3 - i.0,225

On constate que les trois lignines présentent des propriétés diélectriques très proches les unes des autres. Contrairement aux conclusions des résultats dans le domaine RF, il semble que les lignines présentent des propriétés semblables à la cellulose ( $\epsilon'_{\text{lignine moyenne}} = 3,5$ ,  $\epsilon'_{\text{cellulose}} = 3,3$  ;  $\epsilon''_{\text{lignine moyenne}} = 0,22$ ,  $\epsilon''_{\text{cellulose}} = 0,2$  à 850 GHz).

Comme nous l'avons expliqué précédemment, les lignines sont des composés noirâtres que l'on s'évertue à retirer des produits papetiers. Leurs propriétés diélectriques sont très proches de celles de la cellulose mais présentent des propriétés mécaniques et de mises en œuvre bien plus compliquées. En conséquence, les lignines ne présentent que peu d'intérêt en tant que composant pour une formulation optimale.

### II.2.3.2. Les hémicelluloses

En RF, contrairement aux lignines, nous n'avons pas réussi à insérer des poudres d'hémicellulose dans les papiers. En effet, les poudres sont censées, pour être mélangées au papier, s'adsorber à la surface des fibres de cellulose. Malheureusement, il n'y a pas assez d'affinités entre les hémicelluloses et la cellulose pour permettre à ce que le papier retienne une quantité suffisante d'hémicellulose. Aucun échantillon compatible avec la méthode de mesure en cavité n'a pu être fabriqué.

Pour mesurer les propriétés de ces poudres en RF, seule une méthode par résonateur pourrait permettre, en mettant les poudres d'hémicelluloses sous forme de pastilles (comme en THz), de déterminer leurs propriétés diélectriques.

Aucune étude n'a donc pu être menée dans le cadre du projet MACEO. Elle pourrait faire l'objet d'une étude ultérieure dans un autre projet.

Par contre, en THz, à l'aide de pastilles, nous avons pu déterminer les propriétés des hémicelluloses. Plus précisément, nous nous sommes donc intéressés à trois composés :

- Un composé issu de feuillu (le bouleau),
- un composé issu de résineux (l'épicéa),
- un composé synthétique constituant principal de l'hémicellulose (le Xylane).

Les résultats des mesures obtenus sur toute la gamme de fréquence sont présentés dans l'annexe 2 et ont ensuite été compilés dans le Tableau 24 pour trois fréquences représentatives: 300, 650 et 1000 GHz. Les paramètres présentés sont les paramètres moyens calculés à partir des résultats des sept modèles retenus. Ils sont comparés aux paramètres de la cellulose extraite de la mesure de la pastille d'Avicel.

*Tableau 24. Permittivité relative réelle et imaginaire des hémicelluloses et de la cellulose (Avicel) extraite en utilisant les cinq MME correspondant à la structure d'une pastille à 300, 850 et 1000 GHz.*

Composé	$\epsilon$			
	Bouleau	Epicéa	Xylane	Cellulose (Avicel)
<b>300 GHz</b>	4,9 - i.0,6	4 - i.0,36	3,6 - i.0,2	3,5 - i.0,165
<b>850 GHz</b>	4,9 - i.0,75	4 - i.0,45	3,45 - i.0,4	3,5 - i.0,2
<b>1000 GHz</b>	4,9 - i.0,8	3,8 - i.0,5	3,4 - i.0,45	3,5 - i.0,225

Les trois hémicelluloses étudiées ne présentent pas des propriétés optiques voisines.

Tandis que les paramètres du xylane sont proches de ceux de l'Avicel, les résultats sur la permittivité relative réelle de l'hémicellulose d'épicéa, sont 25% plus élevés, et ceux du bouleau sont 50% plus grands. De plus, les pertes associées aux trois composés sont drastiquement plus élevées que notre cellulose : deux fois plus de pertes ont été obtenues pour l'hémicellulose d'épicéa et le composé Xylane, quatre fois plus de pertes ont été mesurées pour l'hémicellulose de bouleau.

Les hémicelluloses ne sont donc pas des composés intéressants à mélanger avec du papier à cause de leurs trop fortes pertes.

Dans l'industrie papetière, on s'efforce de supprimer ces composants issus du bois lors de la fabrication des papiers, avec un résultat très satisfaisant. Pour des applications THz, un substrat papier devra donc, de la même manière, présenter le moins possible de ces constituants hémicellulosiques et ligneux.

### **II.3. Les charges minérales**

Par la suite nous nous intéresserons à l'étude des propriétés des papiers associés à des charges minérales. Afin de pouvoir les étudier avec précision il nous faut connaître, en RF comme en THz, les propriétés diélectriques de ces charges.

Les principales charges minérales employées en papeterie sont les charges de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), silice ( $\text{SiO}_2$ ), alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et kaolin ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). Ces charges ont des tailles qui varient entre une taille nanométrique ( $\text{TiO}_2$ ) et quelques dizaines de micromètres ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Leurs tailles et morphologies seront étudiées avec plus de précision dans le chapitre 3 (cf. Figure 58).

La technique de mesure des propriétés diélectriques de nos échantillons n'est pas, en RF (cavités), adaptée à la mesure de poudres. En conséquence, les propriétés en RF des différentes charges que nous avons employées dans nos différents travaux sont rapportées de la littérature (Tableau 25).

*Tableau 25. Récapitulatif des propriétés diélectriques des principales charges employées en papeterie.*

Charges	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaCO}_3$ (Calcite)	$\text{SiO}_2$	$\text{CaCO}_3$ (Aragonite)	Kaolin
$\epsilon'$	105 (5 GHz)	9.4 (17 GHz)	8.91 (1 GHz)	3.5 (1 GHz)	8.25 (1 GHz)	4.5 (1 GHz)
$\epsilon''$	0.0525 (3 GHz)	0.003 (17 GHz)	0.0041 (1 GHz)	0.01 (1 GHz)	0.008 (1 GHz)	0.8 (1 GHz)
Masse volumique ( $\text{kg/m}^3$ )	4230	2690	2710	2650	2930	2600
Références	[130], [131]	[132]	[133]	[134]	[133]	[135]

La plupart des permittivités réelles de nos charges minérales sont comprises entre un et dix pour une masse volumique proche de  $2500 \text{ kg/m}^3$ . Les charges de dioxyde de titane, les plus couramment employées, ont, quant à elles, des propriétés très différentes. Leur permittivité relative réelle est extrêmement importante (10 fois celle des Calcite) et leur masse volumique est deux fois plus élevée ( $4230 \text{ kg/m}^3$ ).

En THz, contrairement au domaine des RF, certaines charges ont été mesurées. Les valeurs ont ainsi, soit pu être extraites d'une mesure directe (Alumine), soit extraites d'une mesure indirecte, par les MME : (calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), kaolin ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )) ou encore, pour les charges restantes, extraites de la littérature.

### II.3.1. L'alumine

Nous avons mesuré un échantillon d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pur par THz-TDS. Ces propriétés diélectriques sont présentées sur la Figure 46.

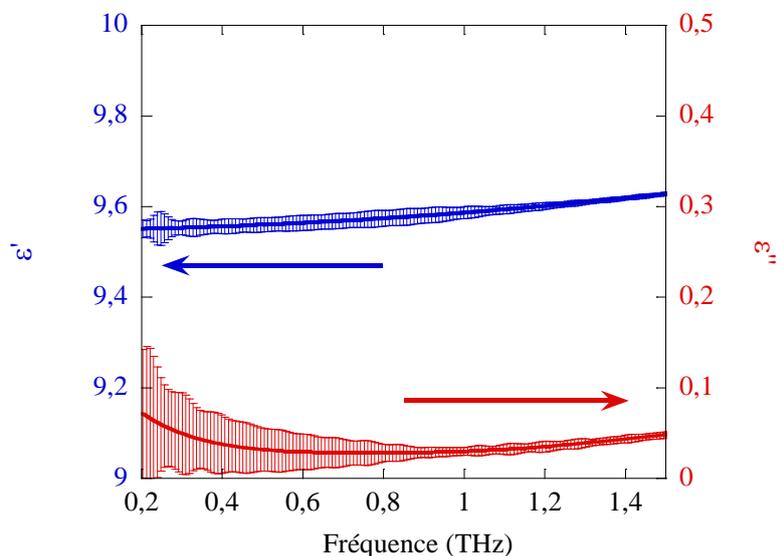


Figure 46. Propriétés diélectriques du cristal d'alumine entre 0,2 et 1,5 THz.

Les propriétés de l'alumine sont constantes dans le domaine de fréquence étudié. On peut remarquer que sa permittivité relative réelle (en bleu) vaut  $9,6 \pm 2.10^{-2}$  à 1 THz et que  $\epsilon''$ , en rouge, est faible et vaut  $0,027 \pm 10^{-4}$  à 1 THz.

### II.3.2. Les $\text{TiO}_2$ , $\text{CaCO}_3$ et kaolin

Nous avons pu disposer de certaines charges sous forme de poudre. Afin de mesurer leurs propriétés diélectriques dans notre domaine d'étude, les charges de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  et Kaolin ont donc été analysées sous forme de pastilles de poudre compressées (chapitre 1, partie VI.3). Ces pastilles, comme nous l'avons expliqué dans la partie précédente, sont en fait un mélange d'air et de charges. Ce sont des échantillons poreux qui sont différents des matériaux purs. En connaissant les quantités respectives de chacun de ces constituants (chapitre 2, partie II.1), nous pouvons extraire les propriétés du matériau sans air.

Contrairement aux poudres d'Avicel (poudre de fibres de cellulose), les charges compactées se présentent sous formes de poudres friables. Lors de la fabrication des pastilles,

les charges minérales sont broyées. En conséquence, la pastille obtenue présente une morphologie très homogène.

Pour modéliser la structure de ce genre de pastille nous avons choisi le modèle de Lichtenecker et Rother pour  $k=0$ . Ce modèle assimile l'échantillon, formé des deux composants, à un mélange isotrope.

Les résultats des extractions des propriétés diélectriques des charges minérales de Kaolin, par LR  $k=0$  (en bleu), sont présentés dans la Figure 47. Ces résultats sont comparés aux valeurs de la bibliographie extraites des résultats de Leluk [136] et Zich [137] (en rouge).

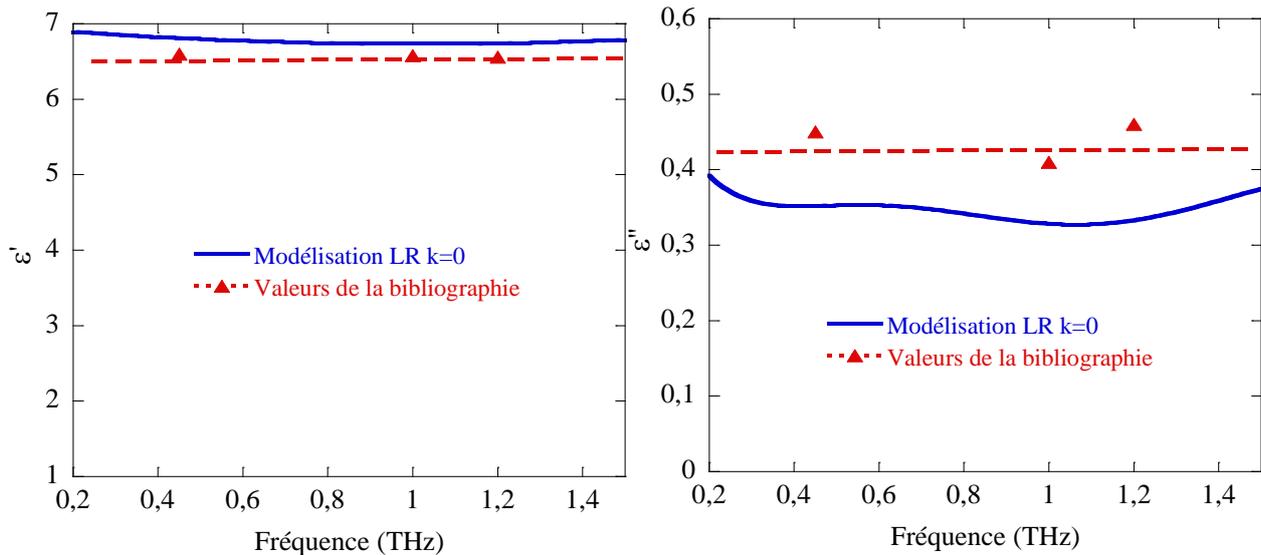


Figure 47. Propriétés diélectriques du Kaolin extraites avec le modèle de Lichtenecker et Rother pour  $k=0$  en fonction de la fréquence, comparées aux résultats de la littérature [136] et [137].

A 1 THz, la bibliographie évalue  $\epsilon'_{\text{kaolin}} = 6,58$  et nous trouvons  $\epsilon'_{\text{kaolin}} = 6,74$ . De même la bibliographie propose, à 1 THz,  $\epsilon''_{\text{kaolin}} = 0,41$  et nous trouvons  $\epsilon''_{\text{kaolin}} = 0,33$ . Le modèle permet une assez bonne évaluation des propriétés diélectriques des charges minérales.

En conséquence, lors de nos études suivantes, nous emploierons les résultats de ces extractions pour le kaolin.

De même, nous avons extrait les paramètres des charges de  $\text{CaCO}_3$ . Leurs propriétés diélectriques obtenues par LR  $k=0$  et comparées aux résultats de Scheller [119] et Zhan [138] sont présentées dans la Figure 48.

Les résultats de l'extraction par le modèle de LR  $k=0$  sont présentés en bleu. Tandis que ceux issus de la bibliographie sont présentés en rouge.

La permittivité diélectrique réelle des charges de  $\text{CaCO}_3$  extraites par la méthode de rétrosimulation, donne des résultats qui sont en bon accord avec la littérature ( $\epsilon'_{\text{biblio}} = 8,91$ ,  $\epsilon'_{\text{mesures}} = 9,76$  à 1 THz). Cependant, les valeurs obtenues pour la permittivité relative imaginaire sont assez différentes ( $\epsilon''_{\text{biblio}} = 0,1$ ,  $\epsilon''_{\text{mesures}} = 0,29$  à 1 THz). Le  $\text{CaCO}_3$ , peut se cristalliser sous différentes « polymorphes » : calcite, aragonite et valérite. Dans l'industrie papetière il est généralement employé sous forme d'aragonite et de calcite. Suivant la forme qu'il prend, ses propriétés diélectriques, et notamment ses pertes peuvent varier. Les charges mesurées par Zhan et. al étant quelque peu différentes (cristal et non sous forme de poudres) de celles que nous avons en notre possession, il est normal de trouver des valeurs différentes.

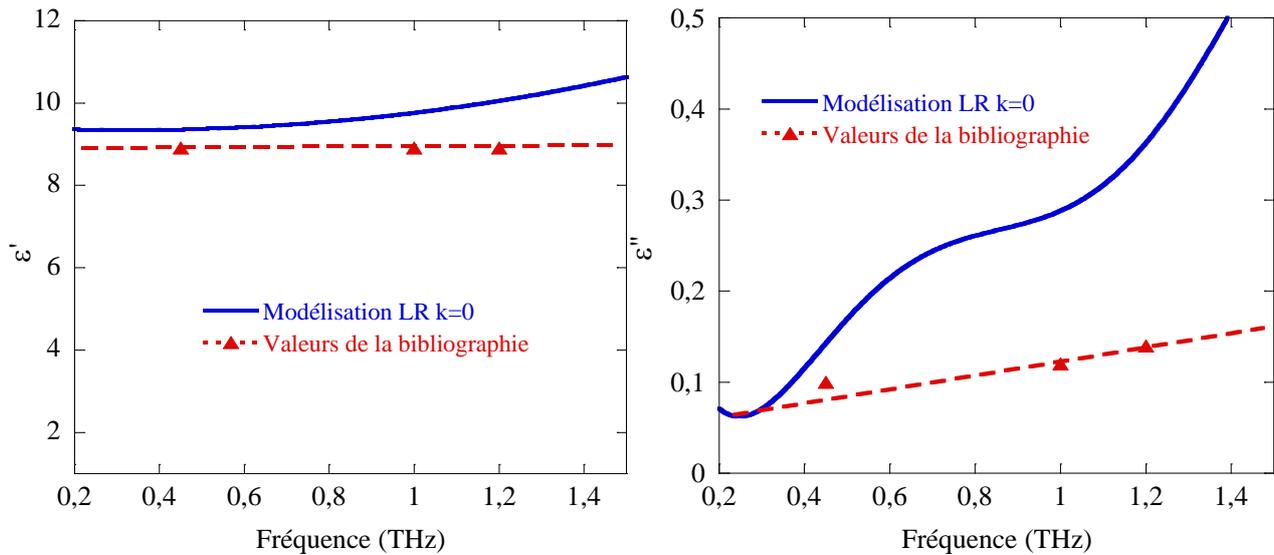


Figure 48. Propriétés diélectriques du  $\text{CaCO}_3$  extraites avec le modèle de Lichtenecker et Rother pour  $k=0$  en fonction de la fréquence, comparées aux résultats de la littérature [119] et [138].

Nous faisons cependant suffisamment confiance dans les résultats de nos mesures pour décider que les valeurs extraites par LR  $k=0$  seront celles que nous utiliserons dans la suite de nos études.

La poudre de  $\text{TiO}_2$  est de taille bien inférieure à celle du  $\text{CaCO}_3$  et du Kaolin. Les résultats de l'extraction des propriétés de la poudre de  $\text{TiO}_2$  empastillée avec un taux d'air de 50% comparés aux résultats bibliographiques [139], [140] sont présentés dans la Figure 49.

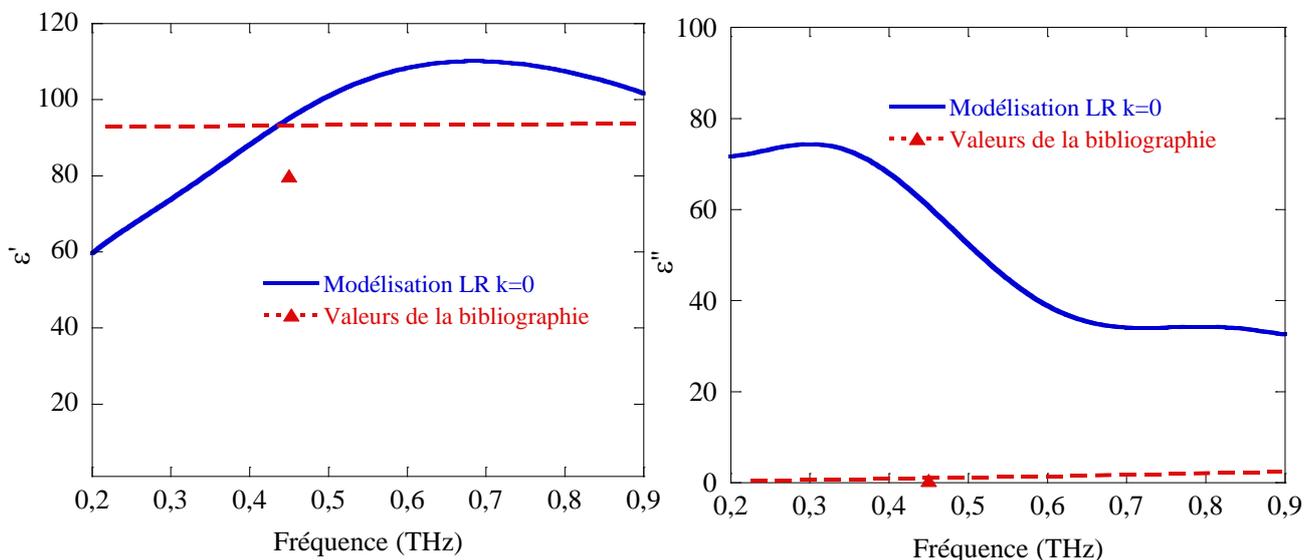


Figure 49. Propriétés diélectriques du  $\text{TiO}_2$  extraites avec le modèle de Lichtenecker et Rother pour  $k=0$  en fonction de la fréquence, comparé aux résultats de la littérature [139] et [140].

Tout d'abord, il faut savoir que le  $\text{TiO}_2$  est une charge avec des propriétés diélectriques extrêmes et inhabituelles. Matsumoto [139] et Kanehara [140], ont évalué sa permittivité relative réelle à 85 à 1 THz. A cause de cette valeur très élevée nous n'avons pas pu mener la mesure THz-TDS au-delà de 900 GHz.

La permittivité relative réelle issue de l'extraction par LR  $k=0$  permet une assez bonne prédiction des valeurs issues de la bibliographie ( $\epsilon'_{\text{biblio}} = 80$ ,  $\epsilon'_{\text{mesures}} = 90$  à 450 GHz).

Cependant, la permittivité relative imaginaire extraite est largement supérieure à celle donnée par les résultats de Matsumoto et Kanehara ( $\epsilon''_{\text{biblio}} = 0,5$ ,  $\epsilon''_{\text{mesures}} = 60$  à 450 GHz).

Nous avons mesuré des pastilles avec un taux d'air que nous avons déterminé. Grâce aux MME nous avons extrait les paramètres matériaux du  $\text{TiO}_2$  sous forme de poudre empastillé. Or Matsumoto et Kanehara ont déterminé les paramètres du dioxyde de titane sur des cristaux par une mesure directe. Les incertitudes qu'ont engendré les mesures de pastilles sont largement supérieures à celle d'une mesure d'un matériau bulk. Dans ce cas, les résultats publiés semblent donc être plus proches des véritables paramètres du  $\text{TiO}_2$  que ceux que nous avons mesurés. En conséquence ce seront ceux-ci que nous emploierons ultérieurement dans nos modèles.

### II.3.3. La silice

Nous n'avons pas pu mesurer des pastilles constituées d'aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ) et de silice ( $\text{SiO}_2$ ) car les pastilles de poudres n'étaient pas assez solides. En conséquence, nous avons extrait les propriétés diélectriques des autres poudres, dans le domaine THz, de la bibliographie.

Le Tableau 26 présente la compilation des propriétés physiques des charges mesurées et extraites de la littérature à 450 GHz, 1 THz et 1,2 THz.

*Tableau 26. Propriétés physiques des charges à 450 GHz, 1 THz et 1,2 THz.*

$\epsilon_{\text{mesures}} / \epsilon_{\text{biblio}}$	Fréquence		
	450 GHz	1 THz	1,2 THz
<b>Charges</b>			
$\text{SiO}_2$	- / 3,65 - i.0,038	- / 3,67 - i.0,037	- / 3,69 - i.0,04
$\text{CaCO}_3$ (Aragonite)	- / 8,91 - i.0,1	- / 8,91 - i.0,12	- / 8,91 - i.0,14
$\text{Al}_2\text{O}_3$	9,56 - i.0,037 / 8,73 - i.0,03	9,58 - i.0,027 / 8,75 - i.0,022	9,61 - i.0,035 / 8,77 - i.0,28
<i>Kaolin</i>	6,8 - i.0,35 / 6,6 - i.0,45	6,74 - i.0,33 / 6,58 - i.0,41	6,74 - i.0,33 / 6,56 - i.0,46
$\text{CaCO}_3$ (Calcite)	9,3 - i.0,14 / 8,91 - i.0,1	9,76 - i.0,29 / 8,91 - i.0,1	10 - i.0,37 / 8,91 - i.0,1
$\text{TiO}_2$	90 - i.60 / 80 - i.0,5	- / 85 - i.3	- / 90 - i.4

Ces données seront employées lors de l'étude des papiers associés à des charges dans le chapitre 3, Partie II, 1.

## II.4. Les liants

Les liants font partie des adjuvants couramment employés, en association dans la sauce de couchage du papier, avec les charges minérales et les pigments. Ils permettent de donner une meilleure flexibilité à la couche minérale déposée en surface du papier. Ils sont donc parfois nécessaires à la bonne tenue d'un papier. Cependant, ils posent le problème de la recyclabilité de l'ensemble, surtout lorsque le liant est issu de l'industrie pétrolière : Polyéthylène (PE), alcool polyvinylique (PVA) ou polystyrène-butadiène (latex).

Si leur ajout est obligatoire, alors nous devons savoir dans quelles mesures ils impactent les propriétés diélectriques des papiers.

Pour cela nous avons analysé en RF et THz, les propriétés diélectriques des trois liants cités précédemment.

En RF, les propriétés des liants PE et latex ont été tirées de la littérature [141], [142]. Le PVA a, quant à lui, été déposé en couche mince puis analysé par la méthode des cavités à 930 MHz et 2,48 GHz. Les résultats étant similaires nous ne présentons que les extractions à 930 MHz.

Les résultats de ces études sont rassemblés dans le Tableau 27. Les propriétés des liants sont comparées aux propriétés du buvard sec.

*Tableau 27. Propriétés diélectriques des liants classiques à 930 MHz.*

@ 930 MHz	PVA (mesure)	PE [141]	Latex[142]	Buvard
$\epsilon'$	$1,96 \pm 10^{-1}$	2,4	2,5	$2 \pm 10^{-1}$
$\epsilon''$	$0,14 \pm 2.10^{-2}$	$10^{-4}$	$4.10^{-2}$	$0,2 \pm 2.10^{-2}$

Les propriétés du PVA ( $\epsilon' = 1,96 \pm 10^{-1}$ ,  $\epsilon'' = 0,14 \pm 2.10^{-2}$ ) semblent relativement proches de celles du papier buvard de référence ( $\epsilon' = 2 \pm 10^{-1}$ ,  $\epsilon'' = 0,2 \pm 2.10^{-2}$ ).

Les propriétés diélectriques du PE et du latex sont, quant à elles, proches du buvard en terme de permittivité relative réelle mais largement inférieures au papier en terme de permittivité relative imaginaire (respectivement  $10^{-4}$  et  $4.10^{-2}$  pour 0,2 pour le buvard de référence).

Dans le cas où on se verrait obliger de mettre des liants dans le papier, certains liants auront donc des effets plus importants (PVA) que d'autres (PE et latex). Cependant, aux vues des quantités très faibles de liants généralement insérés (moins de 5%) leur impact pourrait être, somme toute négligeable car leurs propriétés diélectriques ne sont pas drastiquement différentes de celles du papier.

De même, nous avons effectué cette étude en THz (Tableau 28). Les propriétés des liants PVA, PE et latex, tirées de résultats précédents du laboratoire [6], sont comparées aux propriétés du papier buvard de référence à 300 GHz.

*Tableau 28. Propriétés diélectriques des liants classiques à 300 GHz [6].*

@ 1THz	PVA [6]	PE [6]	Latex [6]	Buvard
$\epsilon'$	$3,24 \pm 10^{-1}$	2,4	2,53	$1,9 \pm 10^{-1}$
$\epsilon''$	$0,02 \pm 10^{-3}$	0,001	0,004	$0,1 \pm 10^{-2}$

La permittivité relative réelle du PVA en THz est 50% plus grande que celle du papier. Sa permittivité relative imaginaire est cinq fois plus faible. De même qu'en RF, les propriétés du PE et du latex sont proches en terme de permittivité relative réelle, et largement inférieures en terme de permittivité relative imaginaire.

Comme en RF, ajouter ces liants pour des raisons mécaniques, aura un impact relativement faible sur les propriétés globales du matériau.

En conclusion, les effets des liants semblent faibles en terme de propriétés diélectriques en RF et THz. Il faudra donc choisir entre leurs avantages sur la couche de surface, et le fort impact écologique de ce type de matériau (polymères issus de l'industrie pétrolière), pour la définition d'un papier répondant à notre cahier des charges.

## **II.5. L'eau**

Jusqu'à présent nous avons essentiellement analysé des papiers asséchés préalablement. Nous en avons déjà donné la raison, et afin de comprendre mieux l'impact dramatique de l'eau sur les pertes, il faut connaître, comme l'air, ses propriétés diélectriques.

L'eau présente différentes formes suivant l'environnement. Elle peut être sous forme de glace, de liquide ou de vapeur, mais encore posséder une teneur variable en minéraux telle que le sel.

Par exemple, Stogrynn, en 1971 a décrit l'équation des propriétés diélectriques de l'eau en fonction de la température dans le domaine RF [143]. Cette équation (33) tirée de sa publication est la suivante :

$$\epsilon_{eau} = 4,9 + \frac{75}{1 + jf/18} \quad (33)$$

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_{eau} : \text{permittivité de l'eau,} \\ f : \text{fréquence en GHz, équation valable dans le domaine des RF,} \end{array} \right.$$

En plus de ses formes solides ou liquides, l'eau en interagissant avec la matière, présente encore d'autres formes. Dans les papiers, lorsqu'on parle d'eau et de cellulose, l'eau peut être présente sous forme d'eau libre et d'eau liée [102], [144]. L'eau liée fait référence à des molécules d'eau qui se sont liées à la cellulose, par des liaisons hydrogènes induites par l'interaction entre les atomes d'hydrogène et les atomes d'oxygène des deux molécules (cellulose et eau). Suivant la teneur en eau dans le matériau, on parle ainsi d'eau liée « gelée » et d'eau liée « non gelée ». Seule l'eau « non gelée » est maintenue liée aux molécules d'alcool de la cellulose pour des pourcentages d'eau inférieurs à 20 %. Entre 15 et 40 %, l'eau « gelée » apparaît dans les pores des parois des fibres de cellulose. Enfin, seulement pour des taux d'humidité ambiant très élevés et pour un pourcentage d'eau dans le papier supérieur à 40 %, l'eau libre devient importante [144]–[146]. L'eau libre fait référence à l'eau, qui est libre de circuler facilement dans le matériau. Les propriétés diélectriques des trois types d'eau sont drastiquement différentes. Pour la suite nous parlerons d'eau liée « non gelée » comme de l'eau liée, puisque dans la gamme des teneurs en eau de nos papiers, l'eau n'est quasiment présente qu'ainsi.

Ainsi, la molécule d'eau crée des liaisons physiques avec la molécule de cellulose [147]. L'eau contenue dans le papier n'est en réalité que de l'eau liée puisqu'un papier, dans une atmosphère à 90% d'humidité, ne peut atteindre qu'un taux maximum proche de 15% d'eau. Donc, à priori, il nous faut connaître les propriétés diélectriques de l'eau liée à la cellulose pour comprendre et analyser l'interaction entre le papier et l'eau.

Il s'agira donc dans cette étude, de déterminer l'impact de l'eau liée sur les pertes d'un matériau cellulosique. Pour cela, il nous faut d'abord connaître les propriétés de l'eau liée.

Une molécule d'eau possède un certain moment dipolaire permanent. Si on lui applique un champ électrique, la molécule va s'aligner selon le champ. Le temps du mouvement à un changement rapide du champ est défini par une fonction exponentielle de la forme  $(-t/\tau)$ . Cette constante de temps ( $\tau$ ) est appelée temps de relaxation et est déterminée par les interactions de la molécule d'eau avec l'environnement et la température. Si la molécule d'eau est liée à un matériau, l'eau libre, quant à elle, est apte à se déplacer dans le papier et est moins gênée par son environnement. C'est pourquoi le temps de relaxation de l'eau liée va être différent de celui de l'eau libre. Ce temps de relaxation variable explique pourquoi les propriétés diélectriques de l'eau libre et liée sont drastiquement différentes.

**En RF**, grâce à ces connaissances, Ulaby. T [45] a été capable de donner un modèle de variation de la permittivité de l'eau liée en fonction de la fréquence (0,1 à 20 GHz à 22 °C) en s'intéressant au sucrose. L'équation qu'il a obtenue, et celle que nous emploierons dans nos analyses, est la suivante :

$$\varepsilon_{eau} = 2,9 + \frac{55}{1 + (jf/0,18)^{0,5}} \quad (34)$$

Cette équation a été obtenue en comparant les mesures des temps de relaxation de molécules de sucroses (cf. Figure 6) liées à de l'eau et du temps de référence de la molécule H<sub>2</sub>O seule. Le sucrose permet d'obtenir une très proche valeur de la permittivité de l'eau liée à de la cellulose car c'est 1) un très bon exemple de substance organique présente dans la flore, comme la cellulose et 2) les liaisons sucrose-eau sont très bien connues, et cette molécule est très proche de celle de la D-Glucose (cf. Figure 6), motif constitutif de la fibre de cellulose.

La Figure 50 présente l'évolution des permittivités réelles et imaginaires de l'eau libre et liée entre 0,5 et 20 GHz (domaine de validité de l'équation (34)).

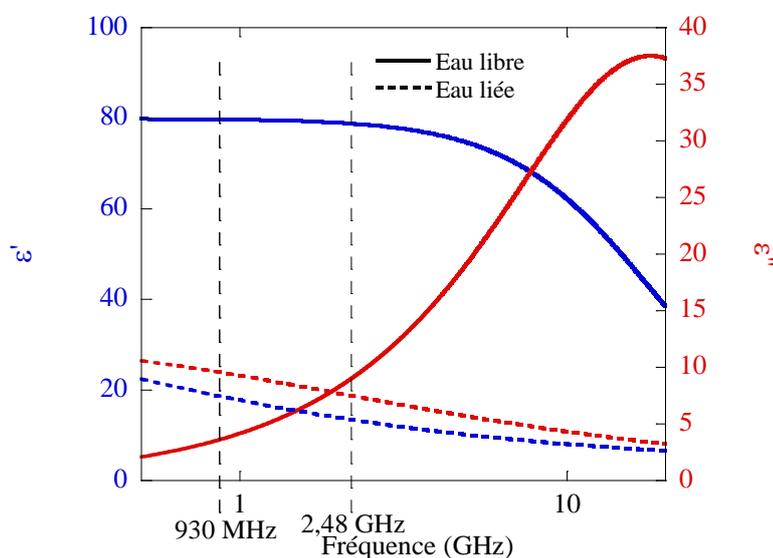


Figure 50. Permittivité complexe de l'eau libre et liée entre 0,5 et 100 GHz.

De plus, le Tableau 29 présente les valeurs spécifiques à 930 MHz et 2,48 GHz de ces permittivités déterminées grâce aux équations (33) et (34).

Tableau 29. Propriétés diélectriques de l'eau libre et liée à 930 MHz et 2,48 GHz.

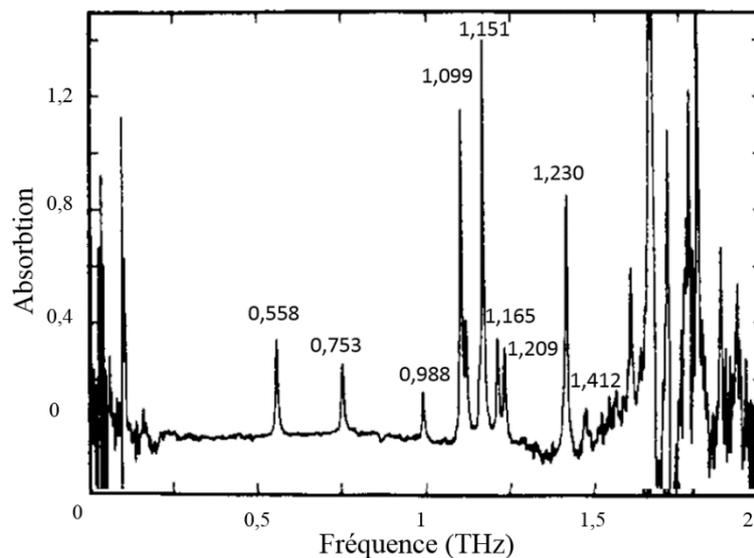
Fréquence	Eau libre[143]/ Eau liée [45]	
	930 MHz	2,48 GHz
$\varepsilon'$	79,7/18,4	78,5/12,9
$\varepsilon''$	3,7/9,5	10/7,2

Comme on peut le voir, les propriétés diélectriques de l'eau liée et de l'eau libre sont drastiquement différentes. Tandis que la permittivité relative réelle de l'eau libre plafonne à 80, celle de l'eau liée est maximum à 500 MHz et vaut 23.

L'eau libre, dans le domaine des radiofréquences présente un pic d'absorption contrairement à l'eau liée.

Dans tous les cas, afin de modéliser et d'anticiper les pertes des matériaux celluloseux à divers taux d'humidité dans le papier, la connaissance des propriétés de l'eau, et particulièrement de l'eau liée, est impérative. Nous effectuerons cette étude dans le chapitre 3. Comme pour les charges elle est trop complexe pour être effectuée dans ce chapitre. Nous étudierons ensuite les moyens de réduire les pertes dues à l'eau dans le chapitre 4.

L'eau gazeuse est très problématique en **THz**. En effet, ce composé, sous forme de vapeur, présente de nombreux pics d'absorption dans toute la gamme de fréquence de nos études (cf. Figure 51, tirée de [148]).



*Figure 51. Spectre d'absorption de l'eau sous forme vapeur [148].*

En phase gazeuse, les vibrations de la molécule d'eau sont une combinaison d'élongations symétriques, asymétrique et de torsion des liaisons covalentes. Les raies de l'eau présentées sur la Figure 51 peuvent induire des erreurs de mesures. En effet, un matériau humide présentera plus de pertes dans les zones de ces raies d'absorption par du diazote. Il faudra donc s'affranchir de ces raies d'absorption en asséchant ou en remplaçant le milieu atmosphérique. Dans le cas où nous devons travailler dans des milieux humides, il faudra extraire les résultats dans des zones où l'absorption de l'eau est nulle.

De plus, l'eau liquide de la même manière qu'en RF, possède une grande absorption dans le domaine des THz. Dans un matériau humide, les pertes dues à l'eau peuvent drastiquement augmenter celles de la mesure. Les molécules d'eau sous forme liquide répondent à une excitation THz par des vibrations des chaînes. La molécule d'eau ayant un très faible moment d'inertie, cela crée une riche combinaison de raies d'absorption. Les propriétés diélectriques de l'eau libre sont présentées dans la Figure 52. Les résultats ont été obtenus par Liebe et. al en 1991 [149] et retracés dans cette figure.

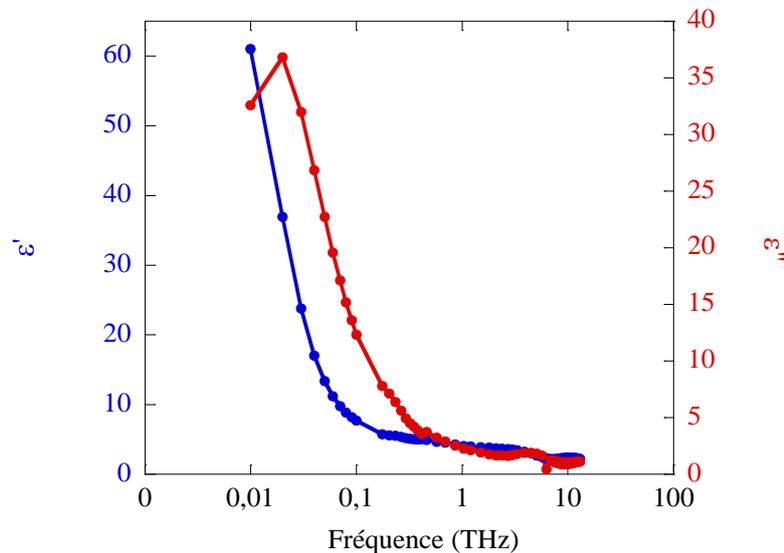


Figure 52. Propriétés diélectriques de l'eau libre en THz [149].

Dans notre domaine d'étude (200 GHz-1500 GHz) il se trouve donc que les propriétés de l'eau libre varient entre  $\epsilon = 5,5 - i.7$  @ 200 GHz et  $\epsilon = 4 - i.2$  @ 1500 GHz.

Si la permittivité relative imaginaire de l'eau n'est pas aussi grande en THz ( $\epsilon'' = 3$  @ 1 THz) qu'en RF, elle est tout de même supérieure à celle du buvard sec ( $\epsilon'' = 0,1$  @ 1 THz). Ainsi, comme il sera étudié, l'ajout d'eau semble pouvoir grandement augmenter les pertes potentielles du papier.

En effet, bien que des études ont permis de qualifier l'impact de l'humidité sur le papier [150], aucune ne parvient à quantifier précisément l'impact de l'humidité sur les matériaux cellulosiques [151], [152].

En THz, l'eau peut aussi être liée. Nous n'avons présenté que les propriétés de l'eau libre (Figure 52). Nous sommes parfaitement conscients que les propriétés de l'eau liée, comme en RF, seront différentes de celles de l'eau libre.

Malheureusement, jusqu'à présent, personne n'est parvenu à obtenir les propriétés de l'eau liée à de la cellulose dans le domaine THz. Mittleman a travaillé sur les micelles [153] et les interactions cellulose/eau ont été étudiées [57], [149], [154], [155]. La plupart des publications ont montré que les propriétés de l'eau liée sont différentes de celles de l'eau libre à cause de la réduction du degré de liberté de la molécule [156] sans cependant l'évaluer.

Ainsi, afin de déterminer avec précision l'impact de l'eau sur les papiers, il s'agira, en THz, dans un premier temps, de déterminer les propriétés de l'eau liée et, ensuite, d'appliquer ce résultat à l'étude des papiers humides. Cette étude sera menée dans le chapitre 3 et, comme en RF, le chapitre 4 présentera les techniques et méthodes que nous avons testées pour réduire les pertes dues à l'eau dans les matériaux cellulosiques.

### **III. Conclusion**

La portée des résultats obtenues dans cette partie est double.

D'un côté, l'étude des constituants des papiers séparément a permis d'identifier leurs impacts sur les pertes des papiers. Ainsi, la cristallinité, les liants, les lignines et les hémicelluloses présentent des impacts faibles voire négligeables vis-à-vis des pertes. La diminution de la longueur des fibres de cellulose a, quant à elle, montré un impact positif pour réduire les pertes des papiers. Plus les fibres sont de taille (longueur) faible plus les pertes mesurées le seront aussi.

D'autre part, seules les propriétés diélectriques des charges et de l'eau ont été présentées dans les domaines RF et THz. L'impact de ces constituants n'a pas été étudié ici. Cependant, en nous servant des résultats de ce chapitre nous allons, dans le chapitre 3, étudier avec plus de précision leurs impacts sur les pertes des papiers. Dans le chapitre 4 on s'intéressera au problème de réduction des pertes notamment celles induites par l'eau.

Entre autres, l'extraction des taux d'air des échantillons que nous étudierons (l'air se trouve en grande partie dans la composition des papiers (entre 60 et 92%)), et les extractions des propriétés diélectriques de la cellulose de notre buvard de référence ( $\epsilon' = 3,3 \pm 10^{-1}$ ,  $\epsilon'' = 0,2 \pm 2.10^{-2}$  en RF et  $\epsilon' = 3,3 \pm 2.10^{-1}$ ,  $\epsilon'' = 0,22 \pm 2.10^{-2}$  en THz) permettront de comprendre et de prédire l'impact des charges et de l'eau sur la permittivité des papiers.

# **Chapitre 3 :**

# **Le papier, un matériau**

# **complexe**



## **I. Introduction**

Le papier est constitué essentiellement de cellulose. On peut lui ajouter des adjuvants, tels des charges, des liants, etc... C'est un matériau poreux, donc il est aussi constitué en grande partie d'air. Enfin, les interactions entre les sites alcools et les molécules d'eau de l'air font qu'il peut absorber une certaine quantité d'eau. Ainsi, le matériau cellulosique est constitué de quatre composants principaux : cellulose, charges, air, eau et de liants dans certains cas.

Dans le chapitre précédent nous avons individuellement étudié les propriétés de ces constituants des papiers. L'étude qui va suivre va tenter de comprendre leurs impacts dans le matériau cellulosique. Pour faire cela nous allons séparer leurs études et les analyser un par un. Nous mesurerons donc d'abord l'impact de l'humidité sur les propriétés diélectriques des papiers, puis nous nous intéresserons à l'impact des charges.

Nous avons défini les propriétés diélectriques de l'eau et des charges. Lorsqu'ils se retrouvent mêlées aux fibres de cellulose ils ont un impact physique (changement de volume du papier, augmentation de son opacité) et chimique (liaisons hydrogènes) sur le papier. Afin d'étudier leurs impacts sur les pertes diélectriques des papiers il va donc falloir déterminer un protocole de mesure spécifique et comment déterminer le moyen de dissocier les pertes mesurées dues aux charges de celles dues à l'eau. Une première partie va donc permettre de mettre en place le protocole de mesures des propriétés diélectrique des papiers humides grâce à l'étude des propriétés physico-chimique des papiers dans une atmosphère humide. De même, nous mènerons cette étude physico-chimique sur l'interaction papier/charge.

Ce n'est qu'une fois les protocoles et comportements des papiers vis-à-vis de l'eau et des charges bien définis, que nous pourrons mesurer les papiers dans les deux domaines de fréquences de notre étude.

Après une étude poussée de l'impact de l'humidité sur les pertes. Nous étudierons mathématiquement et physiquement une méthode permettant de prédire le comportement des papiers humides et des papiers chargés.

Une fois les comportements diélectriques des papiers en fonction de l'humidité et des taux de charges déterminés individuellement, nous appliquerons ces résultats à l'étude de papiers plus « réalistes », c'est-à-dire, constitués d'air, de cellulose, de charge et d'eau simultanément.

## II. Impact physico-chimique de l'eau et des charges

### II.1. Impact physico-chimique de l'eau

L'étude électromagnétique du papier va chercher à déterminer leurs variations de permittivité relative réelle et imaginaire en fonction du taux d'humidité. Pour cela il faut que nous déterminions le protocole à suivre pour mener à bien les études électromagnétiques. Il nous faudra connaître :

- Le temps nécessaire à un papier pour, lors d'un changement d'humidité ambiante, atteindre un état où son pourcentage d'humidité interne ne varie plus,
- comment mesurer correctement un papier lors de ces changements sans que les mesures ne soient impactées (problème d'hystérésis),
- une fois l'équilibre atteint, le pourcentage volumique d'eau dans le papier en fonction de l'humidité ambiante.

L'objectif principal de cette partie est donc de déterminer comment, et à quelle vitesse, le papier absorbe l'humidité.

#### II.1.1. Mise en place du protocole

Pour ce faire, nous nous intéresserons, dans ce chapitre, à quatre papiers différents (cf. Figure 53). Ces papiers ont été choisis afin de couvrir le plus large éventail de matériaux cellulosiques : buvard (blotter), papier standard 80 g/m<sup>2</sup>, papier standard 160 g/m<sup>2</sup> et calque (tracing paper) (de gauche à droite sur la figure).



Figure 53. Photo des quatre papiers de référence. De gauche à droite, le buvard, le standard 80 g/m<sup>2</sup> le standard 160 g/m<sup>2</sup> et le calque.

Leurs propriétés et caractéristiques sont présentées dans le Tableau 30 :

Tableau 30. Caractéristiques des quatre papiers de référence (pourcentages en masse).

Echantillon	% Cellulose	% Charges	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Calandrage
Buvard	100	0	120	Non
Papier standard 80 g/m <sup>2</sup>	85	7.5% CaCO <sub>3</sub> (calcite) 7.5% Kaolin	120	Non
Papier standard 160 g/m <sup>2</sup>	85	7.5% CaCO <sub>3</sub> (calcite) 7.5% Kaolin	240	Non
Calque	100	0	120	Oui

Le papier buvard et le calque sont constitués des mêmes pourcentages de cellulose et de charges (cf. Tableau 30). Cependant, le calque a subi plusieurs étapes de calandrage jusqu'à atteindre ses propriétés de transparence, ce qui le différencie du buvard. La porosité du buvard est donc en réalité bien supérieure à celle du calque (chapitre 2, partie II, 4). Les papiers dits « standards » sont chimiquement différents car constitués de charges (15%). Entre les deux, seules leurs épaisseurs et leurs grammages les différencient (80 g/m<sup>2</sup> pour 120 micromètres d'épaisseur et 160 g/m<sup>2</sup> et 240 micromètres d'épaisseur, Tableau 30). Ils ont été sélectionnés afin d'étudier l'impact de l'épaisseur sur la prise en eau.

Le papier buvard est notre papier de référence, il a été fourni par le Centre Technique du papier. Le calque a été fourni par l'entreprise Arjowiggings, partenaire du projet MACEO. Les papiers standards sont des papiers issus du commerce (Clairefontaine 80 et 160 g/m<sup>2</sup> blanc clairealpha).

Un papier, suivant ses caractéristiques, peut absorber l'eau avec une cinétique variable. Afin d'évaluer la cinétique de prise et de restitution en eau de nos échantillons, nous avons placé chaque papier dans un Varimasse. Cet appareil mesure en temps réel la masse d'un échantillon dans une atmosphère contrôlée (% d'humidité variable à 20°C). L'évolution de leur masse a donc été recueillie en fonction du temps et de l'humidité ambiante. Les quatre papiers présentent un comportement semblable (cf. annexe 4, Figure 142, Figure 143 et Figure 144). La Figure 54 présente cette évolution pour le calque.

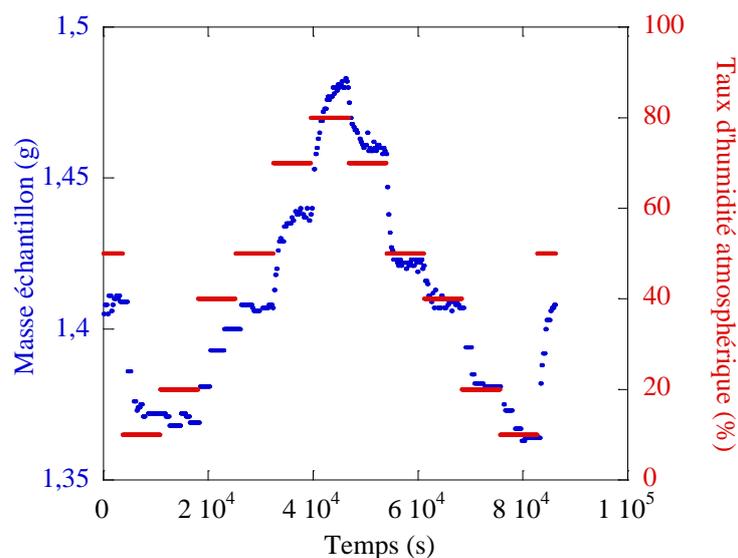


Figure 54. Masse et taux d'humidité du calque en fonction du temps.

Sur la Figure 54, les points bleus représentent la masse de l'échantillon et les traits rouges, la consigne d'humidité ambiante. Celle-ci varie entre 10% et 80% d'humidité de l'air. La masse de l'échantillon de calque a augmenté de 10% entre 10% et 80% d'humidité. Lorsque le taux d'humidité redescend, la masse du papier diminue. Le papier, en fonction de l'humidité, échange avec l'eau contenue dans l'air.

Afin d'analyser avec plus de précision la façon dont le papier réagit à un changement d'humidité, nous avons zoomé sur le passage entre 70% et 80% d'humidité (Figure 55).

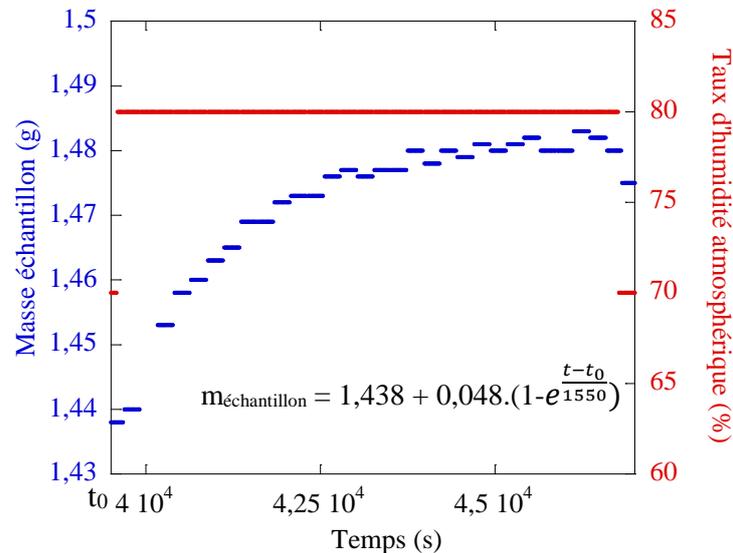


Figure 55. Zoom sur la prise en masse entre 70 et 80% d'humidité.

Sur la Figure 55, on peut observer avec plus de facilité, le comportement de la masse de l'échantillon de calque en fonction du temps lorsque le taux d'humidité passe de 70% à 80%. On peut voir que la prise en eau du calque, en fonction du temps, suit une loi exponentielle qui croît lorsque le taux d'humidité augmente.

Nous avons analysé mathématiquement cette croissance et observé qu'elle suivait une exponentielle croissante du premier ordre, dont l'équation ( $m = 1,438 + 0,048 \cdot (1 - e^{-\frac{t-t_0}{1550}})$ ) permet de déterminer sa constante de temps ( $\tau$ ) égale à **1550** secondes (Figure 55).

Afin de déterminer le protocole de mesure pour les autres papiers, nous avons fait une étude statistique des constantes de temps de chaque papier à toutes les variations d'humidité afin de déterminer celles qui étaient les plus grandes.

Nous avons, de la même manière, déterminé que, pour la transition 70%-80% (ou l'inverse), transition pour laquelle il fallait le plus de temps à tous les échantillons pour atteindre l'équilibre, les papiers buvards, les papiers calques et les papiers standards 80g/m<sup>2</sup> et 160g/m<sup>2</sup> présentaient une constante de temps de respectivement 800, 1550, 800 et 800 secondes.

Les papiers ont besoin d'un temps différent pour atteindre leur équilibre. Il semble que le calque, qui présente le taux de cellulose le plus élevé (81%, comparé aux 40%, 44% et 47% pour respectivement le buvard et les deux standards 80 g/m<sup>2</sup> et 160 g/m<sup>2</sup>), soit le matériau le plus lent à atteindre l'équilibre. Entre 70 et 80% d'humidité, si on définit le temps minimum pour l'atteindre, comme étant égale à trois fois la constante de temps de la variation d'humidité associée, il faut au minimum attendre 1 h 20 pour que le calque soit à l'état d'équilibre. Le buvard et les deux papiers standards n'ont, quant à eux, besoin que de 40 minutes. Ce phénomène, connu depuis très longtemps, a été précisément étudié par Williams en 1966 [157]. Nous n'allons donc pas nous appesantir dessus.

Le calque, dans la transition en humidité la plus longue, a besoin d'au minimum 1 h 20 pour atteindre l'équilibre. En conséquence, dans le protocole, nous avons choisi de ne mesurer les papiers, électromagnétiquement, qu'après avoir attendu 1 h 20.

Si on observe avec attention la masse de l'échantillon de calque sur la Figure 54, on peut voir qu'elle n'est pas toujours la même à des taux d'humidité semblable. Par ailleurs, on notera, sur la Figure 56, que l'évolution de la masse en fonction du taux d'humidité suit un cycle d'hystérésis.

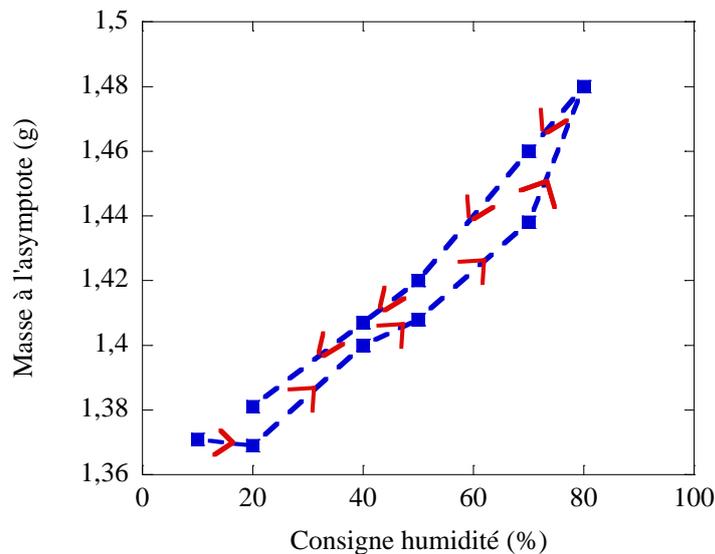


Figure 56. Hystérésis du calque.

La masse de l'échantillon de calque (en bleu) suit, dans le temps, les flèches rouges. En augmentant la consigne d'humidité puis en la diminuant, on s'aperçoit que la masse de l'échantillon, si on vient d'un niveau d'humidité plus grand, sera différente que si on arrive d'un état plus sec. A 40% d'humidité, le papier peut donc présenter deux masses différentes suivant le « chemin pris » lors de la mesure (Figure 56).

De nombreuses théories peuvent expliquer ce phénomène. Les domaines microscopiques de la matière peuvent posséder deux états différents : de sorption et de désorption. Ces domaines varient lors de l'absorption et de la désorption de l'eau. Certains chercheurs affirment que la forme de ces domaines microscopiques contrôle le phénomène d'hystérésis. Ils peuvent être de différentes tailles et en conséquence le phénomène de capillarité augmente l'absorption de l'eau pour des domaines plus grands [158]. Urquhart et al. montrent que la disponibilité des groupements alcools, et donc la quantité d'eau absorbée, varie en fonction que l'on se trouve dans une phase d'absorption ou de désorption [159].

Le protocole doit donc tenir compte de ce phénomène. Ainsi les mesures seront réalisées en faisant toujours varier le taux d'humidité de la même façon.

A la suite de ces études nous avons défini le protocole de mesure de l'impact de l'eau sur les papiers comme suit :

- Après chaque changement de taux d'humidité, attendre, au minimum 1 h 20, pour que les papiers, et spécifiquement, le calque (dont le temps nécessaire à atteindre un état stationnaire est le plus long des quatre) aient atteint un état d'équilibre,

- partir d'un taux d'humidité maximum (80%) et diminuer celui-ci petit à petit (sens choisi arbitrairement).

II.1.2. Pourcentage d'eau dans les papiers en fonction de l'humidité

Nous avons vu que la masse d'un papier variait en fonction de l'humidité ambiante. Afin de déterminer le pourcentage massique d'eau dans les quatre papiers, nous les avons placés dans une enceinte climatique contrôlée. L'enceinte permettait un contrôle en humidité entre 0% et 80% d'humidité à 20°C. Les papiers ont été placés dans l'enceinte le temps nécessaire à atteindre leur équilibre, soit 1 h 20 minimum.

La fraction massique d'eau, est obtenue à partir de (35) :

$$\%_{massique\ eau} = \frac{m_{papier\ humide} - m_{papier\ sec}}{m_{papier\ humide}} \times 100 \tag{35}$$

Rappelons que cette formule est devenue une norme pour la mesure du taux d'humidité des matériaux naturels, tels que les grains de café (ISO 1446 [160]).

Pour comparer les résultats des mesures aux modélisation des papiers par des lois de mélanges, il nous faut connaître, non pas le pourcentage massique, mais, le pourcentage volumique. A partir de la fraction massique de l'eau dans le papier, nous avons ensuite pu appliquer la formule (36), afin d'obtenir la fraction volumique de l'eau dans le papier :

$$m_{papier\ humide} = \sum \%_{massique} \times M_w \tag{36}$$

D'où :

$$\Leftrightarrow \%_{volumique\ eau} = \frac{m_{papier\ humide} - M_{wcell} \cdot \%_{massique\ cellulose} - M_{wair} \cdot \%_{massique\ air}}{M_{weau}} \times 100 \tag{37}$$

Avec

- $m_{papier\ humide}$ : la masse du papier à 10, 20, ...90% d'eau ambiant (g),
- $\%_{massique\ i}$  : le pourcentage massique du matériau i dans le papier (i=cellulose, air, eau),
- $\%_{volumique\ i}$  : le pourcentage volumique du matériau i dans le papier (i=cellulose, air, eau),
- $M_{wi}$  : Masse volumique du matériau (i=cellulose, air, eau).

La Figure 57 présente ainsi la quantité d'eau dans le papier **en volume** en fonction du taux d'humidité ambiant. Les résultats ont été obtenus sur une série de six mesures des masses des quatre échantillons à des taux d'humidité ambiant variables.

Comme on peut le constater, les papiers standards et le buvard présentent le même comportement. Leurs pourcentages d'eau dans le papier suivent une loi linéaire en fonction du taux d'humidité de l'air. Le calque, à cause du calandrage subit, a un comportement différent. Il absorbe plus d'eau, en volume, que les autres. En effet, entre un échantillon sec et un échantillon dans une atmosphère à 70% d'humidité, le papier absorbe près de 6% d'eau tandis que le calque en absorbe 12% (soit deux fois plus).

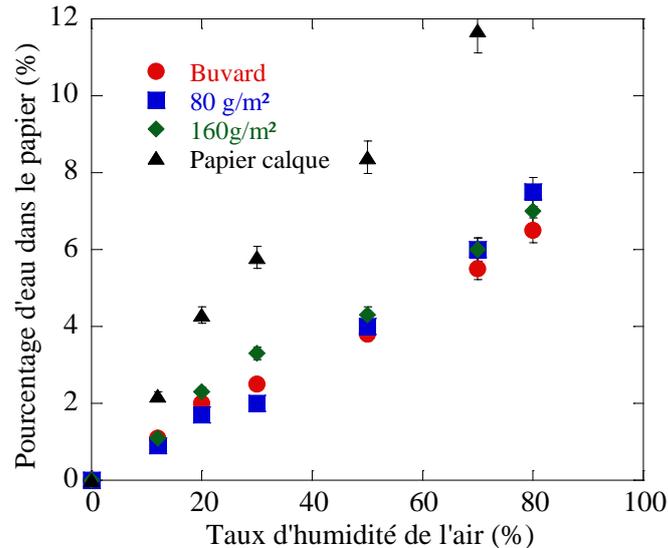


Figure 57. Pourcentage volumique d'eau dans les quatre échantillons de papier en fonction du taux d'humidité dans l'air ambiant.

En fait, si on regarde la quantité de cellulose dans ces papiers, elle est de 43 % pour le buvard, 44 % pour le standard 80 g/m<sup>2</sup>, et de 47 % pour le standard 160 g/m<sup>2</sup> (chapitre 2, partie II, 1). Le cas du calque est quelque peu différent du fait de son faible taux d'air (19%), et donc de son plus haut taux de cellulose (81%), il absorbe plus d'eau.

Il a été montré que le pourcentage d'eau contenu dans le papier dépendait de la composition de la pâte de papier initiale [161], plus il y a de cellulose plus le pourcentage d'eau est fort. De plus, comme c'est le cas ici, il a aussi été démontré que les papiers ayant subi des traitements mécaniques, tel le calandrage, présentaient des pourcentages d'eau en volume plus importants [162].

Dans toute la suite de notre étude, ce sera le pourcentage d'eau dans les papiers (en volume) qui sera utilisé.

A la suite de cette étude nous avons une meilleure compréhension du comportement du papier vis-à-vis de l'eau. Les mesures électromagnétiques se feront, de même, en suivant le protocole établi précédemment.

## II.2. Impact physico-chimique des charges

### II.2.1. Tailles des charges

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II, les charges sont des adjuvants très courants dans le papier. Comme pour l'eau, leur impact sur les propriétés diélectriques des papiers est méconnu, nous allons donc l'étudier. Au préalable il nous faut déterminer comment l'ajout de charges dans le papier fait varier le pourcentage de cellulose et d'air dans les papiers. De plus, il nous faut connaître avec plus de précision la taille des différentes charges étudiées car celles-ci peuvent entraîner des problèmes liés à de la diffusion.

Nous avons travaillé sur un panel de cinq charges différentes (TiO<sub>2</sub> (dioxyde de titane), SiO<sub>2</sub> (silice), CaCO<sub>3</sub> (calcite), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alumine) et CaCO<sub>3</sub> (aragonite)) dont nous avons présenté les propriétés diélectriques dans le chapitre 2, partie II.3. Les charges ont un intérêt certain en papeterie car, au-delà de leur très bonne recyclabilité, de leur faible coût (excepté pour les charges de TiO<sub>2</sub>) et de leur facilité de mise en œuvre sur une ligne de production, elles

permettent d'accroître l'opacité des feuilles de papiers. Entre autre, les charges de  $\text{TiO}_2$  permettent aussi d'augmenter la blancheur des papiers dans lesquels elles sont insérées.

Nous avons fabriqué des échantillons comportant des concentrations massiques de charges variables : 0, 5, 10, 15, 20 %. Les charges ont été mélangées à notre buvard de référence dans la pâte issue de son repulpage. La pâte a ensuite été versée sur une toile percée et a été séchée par tirage sous vide.

Dans un premier temps nous avons effectué une étude microscopique de la répartition spatiale des charges dans les échantillons pour déterminer leurs tailles et morphologies. La Figure 58 présente donc les images des papiers buvards associés aux charges d'alumine,  $\text{CaCO}_3$  (calcite et aragonite) et  $\text{SiO}_2$  dans les conditions où les quantités de charges sont maximales (20%).

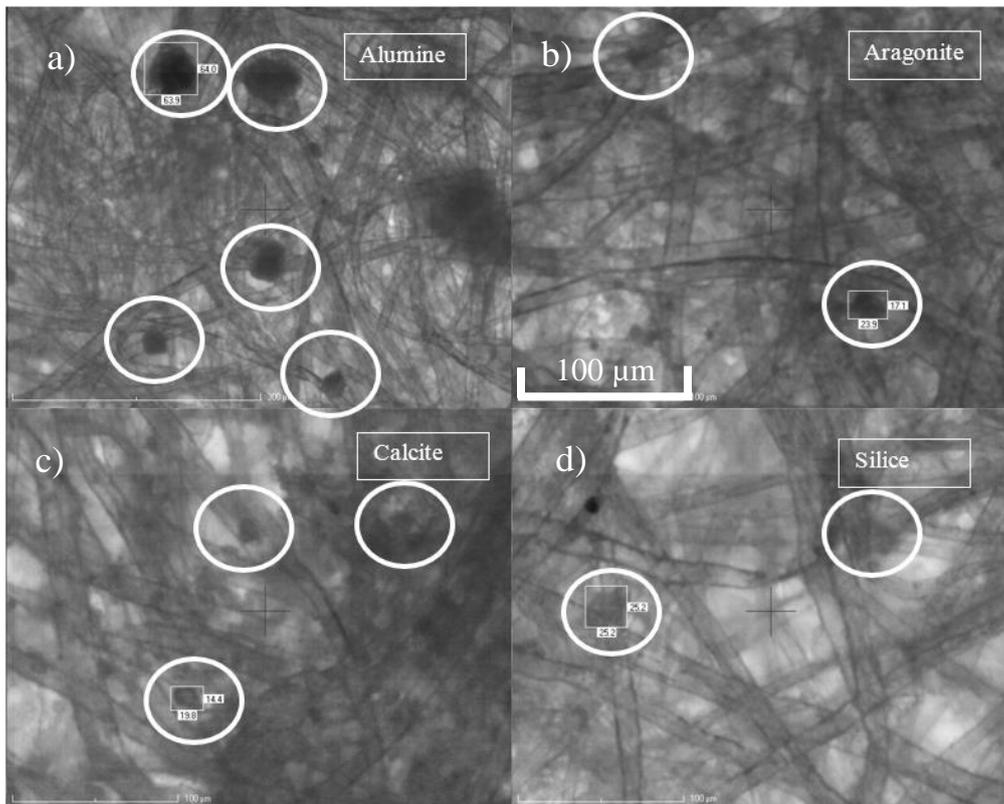


Figure 58. Photos au microscope de papier buvard associé à des charges. a) des charges d'alumine, b) des charges de  $\text{CaCO}_3$  (aragonite), c) des charges de  $\text{CaCO}_3$  (calcite) et d) des charges de  $\text{SiO}_2$ .

On rappelle que 20% de charges en masse (aux vues des très grandes masses volumiques des charges par rapport aux autres constituants du papier), donnent des densités en volumes inférieures à 5%. Il est donc normal, suivant l'endroit sur la feuille de papier où la photo a été prise, de n'apercevoir que peu de charges relativement au nombre de fibres de cellulose.

On observe, sur la Figure 58, que les charges de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{CaCO}_3$  de calcite et d'aragonite sont de formes ovoïdales, et d'une taille de l'ordre d'une ou de deux dizaines de micromètres. Les charges d'alumine sont sphériques et de tailles bien supérieures (de l'ordre de 60 micromètres de diamètre). Les charges de  $\text{TiO}_2$  ne sont pas présentées ici. En effet, les photos prises et les informations collectées auprès du fournisseur ont révélé la taille nanoscopique de ce type de charge. Leurs faibles tailles les rendent donc invisibles dans les limites du zoom du microscope employé.

Dans les échantillons étudiés, la taille des agrégats de charges est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. Cela représente donc des inclusions de l'ordre de  $\lambda/10$  (à 1,2 THz) qui

peuvent induire un phénomène de diffusion. Il s'agira donc, lors de l'analyse des mesures, de le prendre en compte et d'évaluer l'importance de son impact.

## II.2.2. Densité volumique de charges, d'air et de cellulose

Afin de pouvoir, plus tard, modéliser l'impact des charges sur les propriétés diélectriques des buvards, nous avons besoin de connaître en quelles quantités volumiques les charges insérées sont présentes dans les papiers. Lorsqu'on ajoute des charges dans un papier, l'épaisseur de celui-ci est changée. Il nous faut donc aussi savoir comment varie le volume d'air et de cellulose lorsque la quantité de charge augmente.

Toute l'étude de cette partie est faite dans un environnement sec (échantillon dans un environnement à 105°C pendant deux heures, cf. chapitre 1, partie V.3). On ne s'intéresse donc qu'aux propriétés des charges dans le mélange cellulose/air/charges.

En appliquant la formule (31) au mélange air, cellulose et charge, la proportion volumique des charges dans les échantillons de papiers a été déterminée. En mesurant la variation de masse, d'épaisseur et donc de volume en fonction du taux de charge, nous avons été capables de déterminer l'allure de la variation volumique en cellulose et air, en fonction du taux de charge volumique dans le papier. Nous avons tracé la variation de la quantité d'air et de charge en fonction de la quantité volumique de charge pour l'alumine sur la Figure 59.

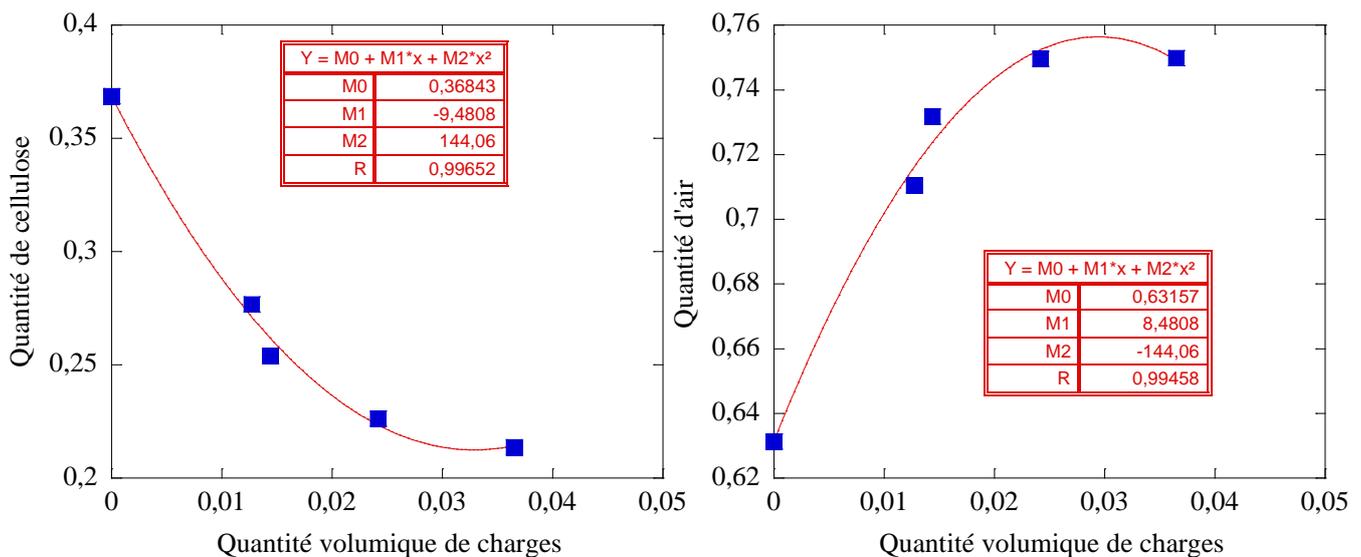


Figure 59. Variation volumique du taux de cellulose et d'air en fonction de la quantité de charge d'alumine.

On peut observer que, lorsque la quantité de charge augmente, celle de cellulose diminue, tandis que celle d'air augmente.

De plus, pour chacune des charges étudiées, lorsque la quantité de charge augmente, la quantité d'air et de cellulose suit une loi polynômiale d'ordre deux. Ainsi, à chaque variation de taux volumique de charge (x) on peut, aux quantités de cellulose et d'air, associer des équations polynomiales :

- quantité de charge = x
- quantité de cellulose =  $M_2 \cdot x^2 + M_1 \cdot x + M_0$
- quantité d'air =  $M_2 \cdot x^2 + M_1 \cdot x + M_0$

Les coefficients de l'équation des courbes de cellulose et d'air à chaque type de charge sont résumés dans le Tableau 31:

Tableau 31. Coefficients des polynômes définissant la variation volumique d'air et de cellulose lorsqu'on ajoute des charges en volume ( $x$ ).

$M_2.x^2 + M_1.x + M_0$	Air/cellulose	$M_2$	$M_1$	$M_0$
$TiO_2$	Air	-77,5	2,9	0,66
	cellulose	77,5	-3,9	0,34
$CaCO_3$ (calcite)	Air	-40	3,2	0,63
	cellulose	40	-4,2	0,37
$CaCO_3$ (aragonite)	Air	-97	4	0,63
	cellulose	97	-5	0,37
$Al_2O_3$	Air	-144	8,4	0,63
	cellulose	144	-9,4	0,37
$SiO_2$	Air	-44	5,4	0,63
	cellulose	44	-6,4	0,37

En réalité, lorsqu'on insère les charges dans les papiers, elles remplacent l'air et la cellulose en suivant les lois définies ci-dessus. Les charges, de formes différentes des fibres, déforment le milieu papier, étirent les fibres de cellulose et augmentent le volume du papier. Il était important de comprendre comment va varier le volume d'air et de cellulose dans les papiers car nous utiliserons ces données dans les simulations ultérieures.

Ainsi, grâce à ces résultats, nous allons, dans la partie V de ce chapitre, déterminer l'impact de ces charges, non plus sur la physique des papiers, mais sur ses propriétés diélectriques, et notamment ses pertes.

Notons que la méthode de fabrication des papiers chargés impacte fortement la façon dont l'air, la cellulose et les charges sont arrangés au sein de la feuille de papier obtenue. Les résultats que nous obtiendrons et les conclusions que nous ferons ne sont applicables qu'à des papiers fabriqués selon la méthode décrite au début de cette partie.

### III. Comportement électromagnétique des matériaux cellulósiques en fonction de l'humidité

Nous avons, précédemment, déterminé le protocole à suivre pour mener à bien des mesures RF et THz de matériaux cellulósiques dans une atmosphère humide. Grâce à ce protocole nous allons étudier les quatre échantillons de papiers précédemment décrits : buvard, calque et standard 80 g/m<sup>2</sup> et 160 g/m<sup>2</sup>.

#### III.1. Etude en RF

Les quatre échantillons ont été découpés en bandelettes de taille correspondant respectivement aux tailles des cavités 930 MHz et 2,48 GHz. Un lot de six bandes, pour chaque taux d'humidité étudié, a été fabriqué pour chacune des deux cavités. Celles-ci ont ensuite été placées dans l'enceinte climatique, en même temps que les échantillons destinés à mesurer les variations de masse. Le taux d'humidité a été monté à 80%, puis lentement réduit. Les échantillons étaient récupérés dans des sacs hermétiques, puis les mesures étaient effectuées en moins d'une minute, suivant la méthode présentée dans le chapitre 1, partie V.3. Les résultats sur la permittivité relative réelle et imaginaire des quatre papiers ont été ensuite tracés en fonction du pourcentage volumique d'eau. Ce dernier ayant été déterminé dans la partie 1 également.

La Figure 60 présente ainsi les propriétés diélectriques des quatre papiers, mesurées en fonction de la teneur volumique en eau, @930 MHz. Les mêmes mesures ont été effectuées à 2,48 GHz mais les mesures présentant des résultats similaires, elles ne sont donc pas présentées ici. Les conclusions que nous ferons à 930 MHz sont parfaitement valables à 2,48 GHz (cf. annexe 4, Figure 145) et seront d'ailleurs utilisées ultérieurement lors des modélisations.

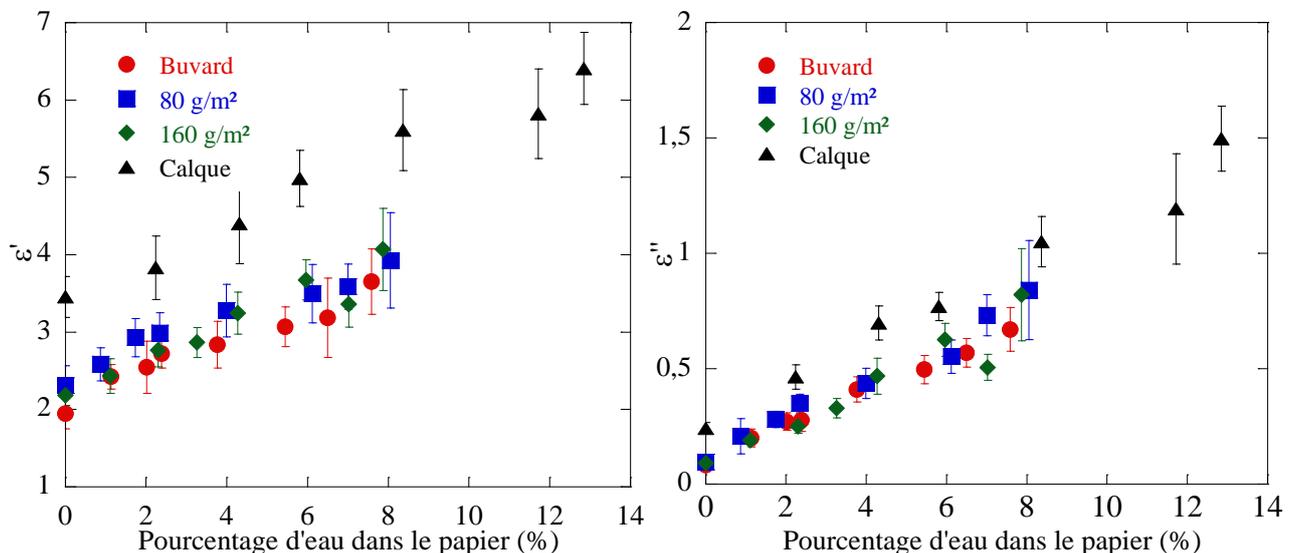


Figure 60. Propriétés diélectriques des quatre papiers sélectionnés à 930 MHz en fonction du pourcentage volumique d'eau dans le papier.

A 930 MHz, les propriétés diélectriques de l'eau ( $\epsilon' = 80$ ,  $\epsilon'' = 3,7$ ) sont bien supérieures à celles du papier buvard de référence dans son état sec ( $\epsilon' = 2 \pm 10^{-2}$ ,  $\epsilon'' = 0,1 \pm 10^{-3}$ ). Nous nous attendons donc à ce que l'absorption d'eau par les matériaux cellulósiques entraîne une variation notable des permittivités de ces derniers.

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que les propriétés diélectriques des quatre papiers secs ne sont pas toutes identiques. Si le buvard et les papiers standards présentent une

permittivité relative réelle et imaginaire respectivement proches de  $2,2 \pm 10^{-2}$  et  $0,1 \pm 10^{-3}$ , le calque lui présente des caractéristiques proches de  $3,5 \pm 10^{-1}$  et  $0,2 \pm 10^{-3}$ . Comme nous l'avons montré dans le chapitre 2 II.7, le papier buvard et les papiers standards ont un taux de cellulose proche (40, 44, 47%, cf. Tableau 15). Le calque à l'inverse possède un taux bien plus élevé de cellulose (81%). Si on regarde le ratio air ( $\epsilon' = 1$ ,  $\epsilon'' = 0$ ) /cellulose ( $\epsilon' = 3,3$ ,  $\epsilon'' = 0,2$ ), de ces quatre papiers, il est cohérent d'obtenir des valeurs de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  identiques (ou au moins très proches) pour les trois premiers papiers et plus élevées pour le calque. Le buvard et les papiers standards ont des taux d'air et de cellulose semblables, contrairement au calque. De plus, le calque a subi certains traitements spécifiques qui seront décrits dans la partie suivante. Ces traitements ont affecté la cellulose du calque en changeant ses propriétés. C'est aussi une origine de la différence des mesures entre le buvard et le calque.

On remarque ensuite que les propriétés diélectriques des papiers varient de manière linéaire avec leur pourcentage d'eau (Figure 60). Le papier buvard et les deux papiers standards ont le même comportement. Leurs permittivités réelles et imaginaires varient presque de manière identique. Le calque, quant à lui, présente une évolution similaire, mais pour des valeurs plus élevées. On peut observer que l'eau induit une augmentation drastique des pertes. Celles-ci passent de 0,1 à 0,8 pour le buvard entre 0% et 8% de pourcentage d'eau, et de 0,2 à 1,5 pour le calque entre 0% et 13%.

Il faut bien noter qu'un pourcentage d'eau de 8% (dans le papier buvard et les papiers standards) correspond à une humidité ambiante de 80% à 20°C, donc des conditions peu communes mais réalistes. Pour un tel taux d'humidité, les papiers standards et le buvard ont absorbé le même pourcentage volumique d'eau (8%).

Afin de mieux observer l'impact de l'eau sur les pertes des papiers, nous avons tracé un histogramme montrant la contribution de l'eau contenue dans les papiers, aux pertes totales (Figure 61).

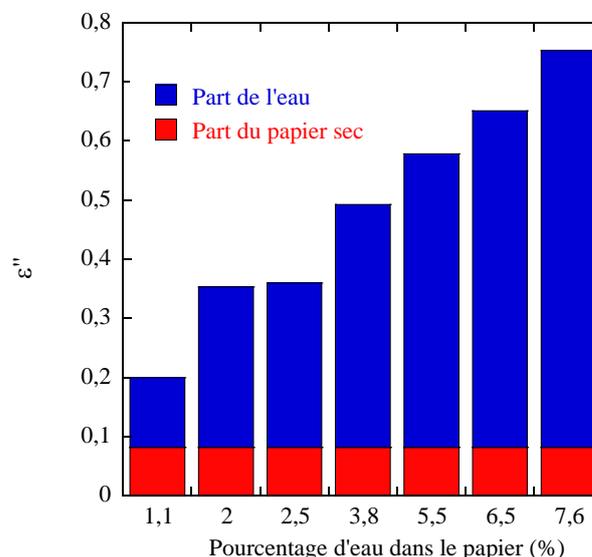


Figure 61. Contribution du papier sec et humide à la permittivité relative imaginaire du buvard à 930 MHz.

Les barres en rouge caractérisent la contribution de la matière sèche (séchée à 105 °C pendant deux heures), et représentent les pertes de référence pour évaluer la contribution en eau. Ainsi, les barres en bleu montrent la contribution des pertes induites par l'eau, simplement déduite en soustrayant les pertes mesurées sur le matériau sec des pertes totales mesurées sur le

matériau humide. La somme des parties bleues et rouges correspond donc aux pertes totales pour chacun des différents taux d'intérêt d'humidité.

On voit ici, de manière très claire, comment les pertes dues à l'eau sont bien supérieures à celles induites par le matériau papier lui-même. Plus le taux d'humidité est élevé, plus les pertes et la contribution de l'eau sont importantes. On peut souligner que les pertes imputables à l'eau à l'intérieur du matériau peuvent représenter entre 60 et 90% des pertes totales : cette valeur trouvant son maximum pour une teneur en eau de 8% pour les trois premiers papiers, et de 13% pour le papier calque.

Nous avons vu qu'en RF l'eau avait un impact important. Avant de continuer l'étude électromagnétique des papiers humides en fonction de l'humidité en RF nous nous sommes intéressés aux propriétés diélectriques de ces papiers humides en THz.

### III.2. Etude en THz

En THz, deux échantillons carrés (2x2 cm) de chaque type de papier ont été préparés et placés dans l'enceinte THz-TDS. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 1, partie VI.2, les mesures THz-TDS s'effectuent normalement à l'air libre et seul le faisceau est protégé des interactions avec l'eau. Afin de mener nos mesures en humidité variable nous avons enfermé l'expérience de THz-TDS dans une boîte et contrôlé l'humidité à l'intérieur de celle-ci. Le taux d'humidité était manipulé grâce à un système d'assèchement à base de gel de silice. Ainsi, le taux d'humidité de la boîte était variable mais le faisceau THz, excepté autour du porte échantillon, était protégé de l'humidité (propagation dans une enceinte remplie de N<sub>2</sub>). Afin de suivre le protocole établi précédemment, les échantillons ont été mesurés de 80 à 10 % d'humidité ambiante. Pour mesurer les échantillons à 0% d'humidité, nous les avons placés dans un four à 105°C pendant 2 heures, puis insérés dans le dispositif sous azote (présenté au chapitre 1, partie VI.4.1). Le but de l'azote était de limiter la quantité d'air, et donc d'eau, durant les mesures à sec.

La Figure 62 présente les propriétés diélectriques des papiers, mesurées en fonction de la teneur en eau, à 1 THz. Les mesures ont été collectées sur toute la bande disponible (0,2 à 1,5 THz). Les résultats présentés seulement à 1 THz varient de façon similaire à toutes les autres fréquences (par exemple à 650 GHz en annexe 4, Figure 146).

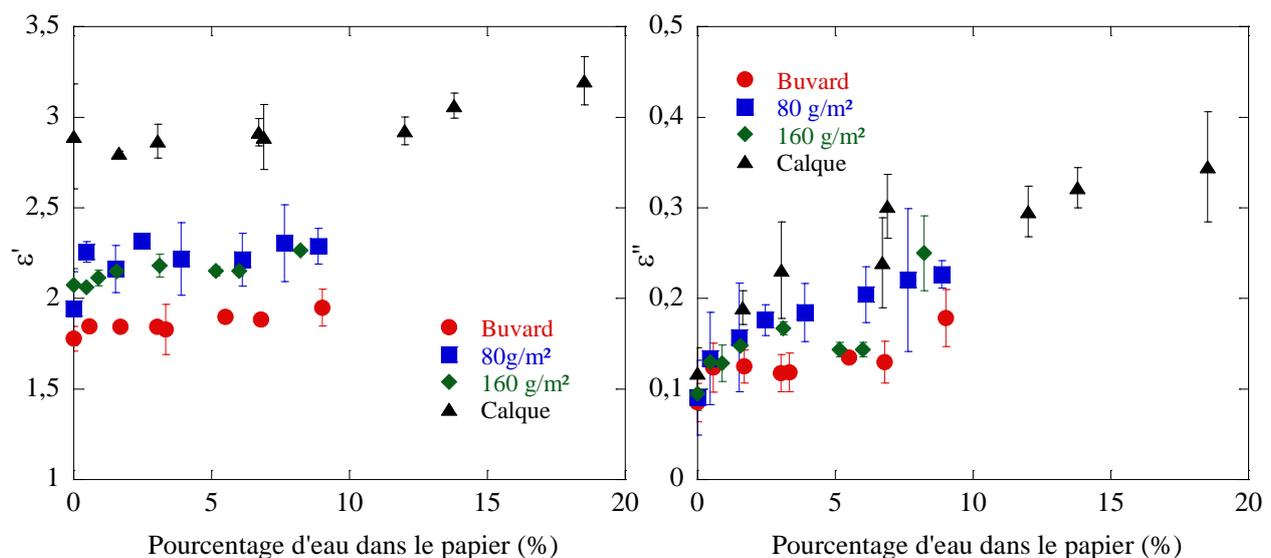


Figure 62. Propriétés diélectriques des quatre papiers sélectionnés @ 1 THz en fonction du pourcentage volumique d'eau dans le papier.

La permittivité relative réelle des quatre papiers croît faiblement en fonction du pourcentage d'eau dans le papier. La permittivité relative réelle du buvard de référence varie entre  $1,7 \pm 10^{-3}$  et  $1,8 \pm 2.10^{-2}$  entre 0% et 9% d'eau absorbée en volume. Les papiers standards ont des permittivités relatives réelles qui sont proches et qui varient entre  $2,1 \pm 10^{-3}$  et  $2,25 \pm 2.10^{-1}$  entre 0% et 9% d'eau. Le calque présente, comme en RF, des permittivités qui sont plus importantes du fait de son fort taux de cellulose et donc de sa plus forte absorption d'eau ( $\epsilon' = 2,8 \pm 10^{-2}$  à 0% d'eau et  $\epsilon' = 3,2 \pm 2.10^{-1}$  à 18% d'eau).

Cependant, en THz, contrairement aux RF, les papiers standards de 80g/m<sup>2</sup> et 160 g/m<sup>2</sup> présentent des permittivités réelles différentes du buvard. En THz, l'impact sur la permittivité des charges incorporées dans le papier semble plus important. Cette différence sera étudiée plus profondément dans une partie ultérieure.

La permittivité relative imaginaire,  $\epsilon''$ , croit fortement en fonction du taux d'humidité. Le comportement de tous les papiers est similaire. Un calque sec présente des pertes de  $0,1 \pm 10^{-2}$  à 0% d'humidité (environnement sec), tandis que le buvard et les autres papiers ont des pertes proches de  $0,08 \pm 2.10^{-2}$ . Lorsque le taux d'humidité atmosphérique atteint 80%, la quantité d'eau dans le calque est de 18%, pour 9% dans le buvard (différentes de celles présentées en RF car en THz, le contrôle de l'humidité s'effectue dans l'enceinte de mesure et était donc différent et sensiblement moins précis). Les pertes du papier sont fortement impactées, et le calque atteint une permittivité relative imaginaire avoisinant  $0,35 \pm 5.10^{-2}$ , tandis que le buvard lui atteint une valeur de  $0,19 \pm 3.10^{-2}$ . Le calque, évidemment, absorbe plus fortement l'eau. En conséquence ses pertes sont plus fortement augmentées avec le taux d'humidité. Pour les mêmes raisons que dans le paragraphe précédent, on peut noter des pertes légèrement plus fortes pour les papiers standards à cause des charges.

De la même façon qu'en RF, afin de mieux observer l'impact de l'eau sur les pertes des papiers, nous avons tracé un histogramme (Figure 63) montrant la contribution aux pertes de l'eau pour les quatre papiers @ 1 THz.

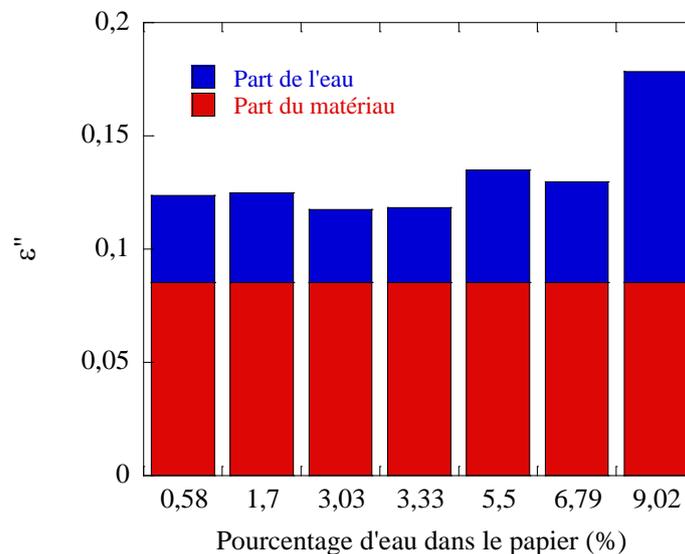


Figure 63. Contribution à la permittivité relative imaginaire de l'eau et du matériau @ 1 THz.

Les barres en rouge caractérisent la contribution de la matière sèche (séchée à 105 °C pendant deux heures) et représentent les pertes du buvard sec ( $\epsilon''$ ). Ainsi, les barres en bleu montrent la contribution des pertes induites par l'eau, simplement déduites en soustrayant les pertes mesurées sur le matériau sec, des pertes totales mesurées sur le matériau humide.

En THz la contribution aux pertes de l'eau n'est pas aussi importante qu'en RF. Ici nous avons déterminé son impact à, au maximum 50% des pertes totales (à 9,02% d'eau dans le buvard de référence (Figure 63).

### **III.3. Conclusion**

En résumé, l'eau a un impact certain sur les pertes des papiers en THz (50% au maximum) tandis qu'en RF, elle peut contribuer à la quasi-totalité d'entre elles (90% des pertes à 80% d'humidité ambiante en RF). Ces pertes dépendent de la quantité d'eau absorbée par les papiers, elle-même variable en fonction de l'environnement et du type/quantité de cellulose du matériau cellulosique.

Il est donc nécessaire d'être capable d'évaluer et de prédire l'évolution des propriétés diélectriques de divers papiers en fonction du taux d'humidité et de la fréquence. En RF, cela nécessitera de redéfinir les paramètres de l'eau dans un papier. Il faudra ensuite déterminer, en comparant les mesures aux modélisations, quel modèle il convient de choisir pour prédire les propriétés électromagnétiques des papiers. Cette étude devra être menée à la fois sur le buvard de référence, mais aussi sur le papier calque. En THz, c'est d'abord les paramètres de l'eau liée qu'il faudra obtenir. Pour cela des hypothèses devront être faites qui seront ensuite vérifiées, via une comparaison des mesures avec les simulations pour le buvard.

## IV. Modélisation des papiers humides

### IV.1. Modèle en RF

Nous avons décidé de proposer un modèle permettant de prévoir le comportement des permittivités des papiers, en fonction du taux d'humidité. Dans un premier temps et pour simplifier l'étude, la modélisation de l'impact des charges sur les propriétés diélectriques de papiers fera l'objet d'une prochaine étude. Ici, nous nous intéresserons donc qu'à des papiers, sans charges, à trois composants (air, cellulose et eau) : le buvard et le calque.

Nous évaluerons la capacité des différents MME à rendre compte du comportement électromagnétique des matériaux cellulosiques dans le domaine RF en fonction du ratio des trois composants. Pour cela, nous avons sélectionné les modèles suivants : Maxwell Garnett (MG), Landau, Lifshitz et Looyenga (LLL), Lichtenecker et Rother (LR) et Wiener (W) (voir chapitre 1, partie VII). Ces lois ont été choisies en raison de leur capacité à décrire un système à trois composants.

Pour les appliquer il nous faut connaître :

- Les pourcentages volumiques d'eau, d'air et de cellulose dans les papiers en fonction du taux d'humidité (déterminés dans la partie II de ce chapitre),
- les propriétés diélectriques de l'air ( $\epsilon=1$ ), qui sont connues,
- les propriétés diélectriques de la cellulose (à déterminer),
- les propriétés diélectriques de l'eau (à déterminer).

#### IV.1.1. Prédiction du comportement des buvards en humidité

##### IV.1.1.1. Propriétés diélectriques de la cellulose

Les propriétés de la cellulose ont été déterminées précédemment grâce aux lois de mélanges appliquées aux papiers buvard calandrés (chapitre 2, partie I). Le Tableau 32 obtenu dans la partie II.2.1 du chapitre 2 est rappelé ci-dessous. Chaque modèle présente un couple  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  différent pour la cellulose.

Tableau 32. Compilation des résultats à 930 MHz et 2,48 GHz pour l'extraction par les MME (MG, LR) des propriétés diélectriques de la cellulose.

Modèle	930 MHz		2,48 GHz	
	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\epsilon'$	$\epsilon''$
<b>Propriétés</b>				
MG (matrice de cellulose)	4	0,35	3,8	0,24
MG (matrice d'air)	5,2	0,5	5,7	0,75
LR $k = -1$ (WP)	18	9	15	10
LR $k = 0$	5	0,52	5	0,55
LR $k = 1/3$ (LLL)	4	0,32	4,1	0,35
LR $k = 1/2$	3,8	0,29	3,5	0,23
LR $k = 1$ (WS)	3,3	0,2	3,3	0,2

Pour étudier les variations des propriétés du papier humide à trois composants au travers de chaque modèle, les paramètres de la cellulose seront ceux-ci.

## IV.1.1.2. Propriétés diélectriques de l'eau

Comme nous l'avons montré dans le chapitre II, dans les papiers, l'eau interagit avec la cellulose et peut être décrite par deux états différents : l'eau liée et l'eau libre. Les propriétés diélectriques des deux états de l'eau en RF sont radicalement différentes. Le Tableau 33, déjà présenté dans le chapitre 2, donne les propriétés diélectriques de l'eau libre et liée à 930 MHz et à 2,48 GHz issues de la littérature et obtenues en mesurant des molécules de sucrose (très proches de la cellulose). Ce sont les propriétés présentées ci-dessous que nous emploierons lors de notre modélisation des papiers humides.

Tableau 33. Propriétés diélectriques de l'eau libre et liée à 930 MHz et 2,48 GHz.

Fréquence	Eau libre [143]/ Eau liée [45]	
	930 MHz	2,48 GHz
$\varepsilon'$	79,7/18,4	78,5/12,9
$\varepsilon''$	3,7/9,5	10/7,2

## IV.1.1.3. Modélisation du buvard

## IV.1.1.3.1. Choix du modèle

Nous avons spécifié les propriétés diélectriques des différents composants de nos papiers. Ces lois de mélange ont été appliquées en tenant compte des hypothèses suivantes :

- Nos mesures d'épaisseurs n'ont pas montré d'augmentation du volume de nos papiers soumis à des taux d'humidité supérieurs à 80%. Donc, le volume des échantillons reste constant, quelle que soit leur teneur en eau. Cela signifie que toute augmentation de la quantité d'eau ne diminue que le volume d'air,
- l'eau contenue dans le papier buvard est de l'eau liée. Au vu des faibles pourcentages d'eau dans le papier (<10% en volume), seule l'eau liée est présente (chapitre 2, partie II, 8.). Cette hypothèse sera vérifiée ultérieurement.

La Figure 64 présente donc les propriétés diélectriques du buvard, @ 930 MHz, mesurées (points bleus) et les résultats donnés par les MME (lignes continues) en fonction du pourcentage volumique d'eau liée contenue dans le papier.

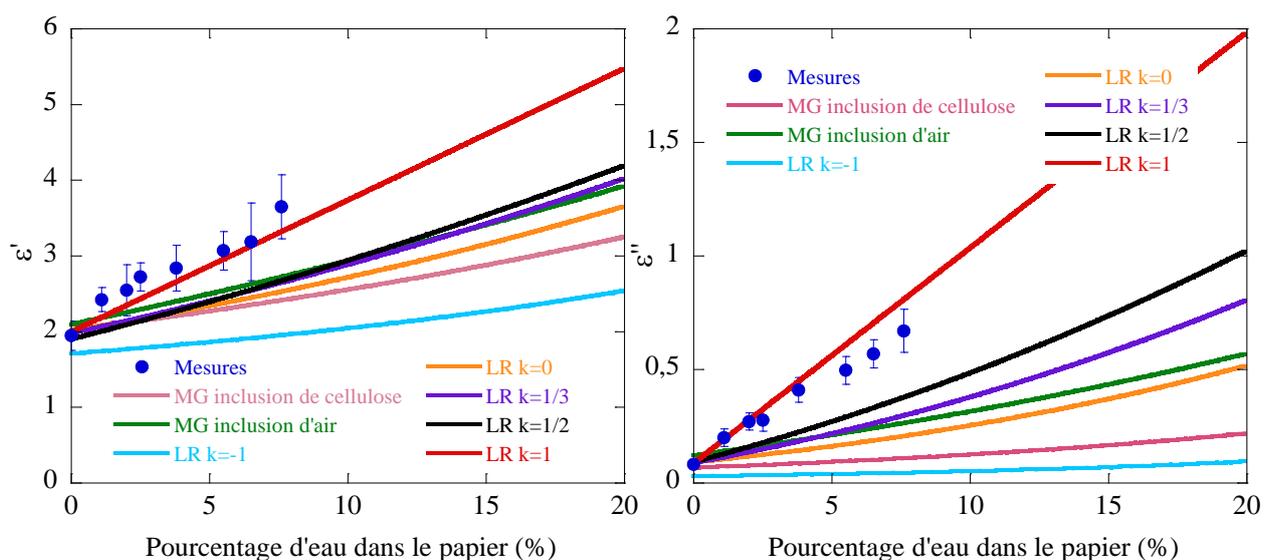


Figure 64. Permittivité diélectrique du buvard mesurée (points bleus) et les MME (lignes continues) de MG, LR pour  $k=-1$ ,  $k=0$ ,  $k=1/3$ ,  $k=1/2$  et  $k=1$  appliqués avec les propriétés de l'eau liée @ 930 MHz.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, les propriétés du papier buvard sont grandement impactées par l'humidité. Augmenter l'humidité de l'air, accroît le pourcentage d'eau dans le buvard et ainsi, augmente les permittivités réelles et imaginaires du papier.

Les modèles semblent tous rendre compte, avec plus ou moins de réussite, de cette élévation des propriétés diélectriques du buvard. Cependant, comme on peut l'observer, parmi les modèles testés, seul le modèle de Lichtenecker et Rother pour  $k=1$  permet un très bon ajustement du comportement du papier en fonction du pourcentage volumique d'eau. Ce modèle semble, en effet, rendre compte de manière précise de l'évolution des paramètres diélectriques du buvard.

Cette étude a été de même menée @ 2,48 GHz. Aucun modèle, mis à part LR  $k=1$ , ne permet de prédire les pertes des papiers en fonction de l'humidité. La Figure 65 présente donc les mesures uniquement comparées au modèle LR  $k=1$ .

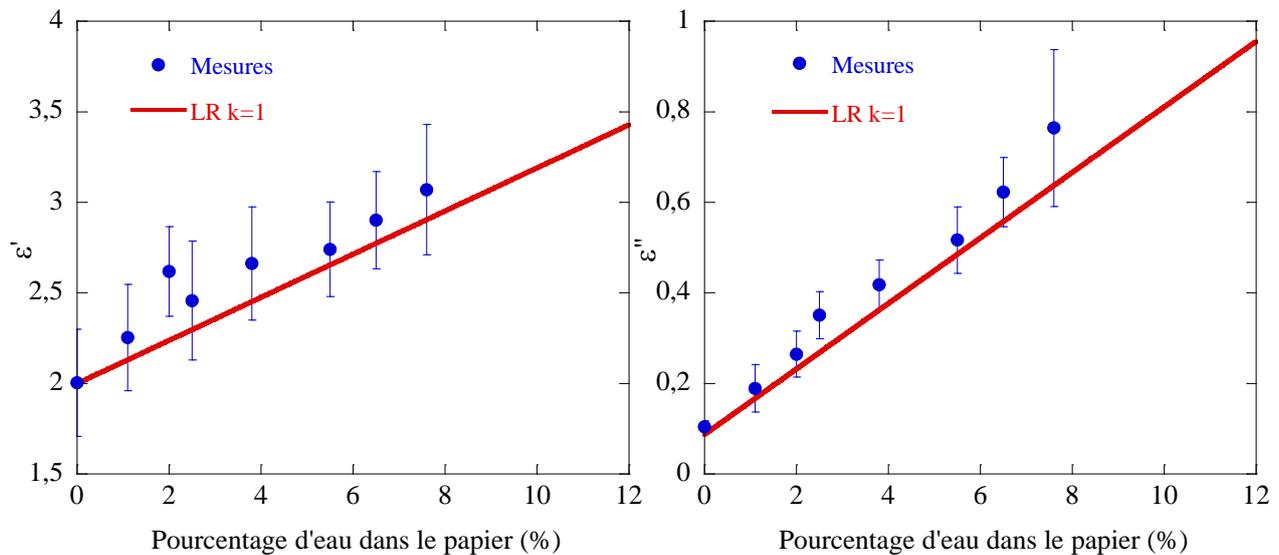


Figure 65. Comparaison de la permittivité diélectrique mesurée du buvard (points bleu) avec le modèle de milieux effectifs (ligne rouge) de LR pour  $k=1$  appliqué avec les propriétés de l'eau liée @2,48 GHz.

De même que précédemment, les points bleus représentent les résultats des mesures RF à 2,48 GHz et la ligne continue le modèle LR  $k=1$  avec les paramètres de l'eau liée.

En conclusion, dans notre domaine de fréquence étudié, le modèle LR  $k=1$  a permis de décrire très convenablement le comportement du buvard en fonction de l'humidité.

#### IV.1.1.3.2. Vérification de l'hypothèse eau liée

Nous avons étudié les papiers interagissant avec l'humidité de l'air ambiant. Un papier interagissant avec l'eau contenue dans l'atmosphère, ne peut pas atteindre plus de 20% d'eau en masse (15% en volume) [152]. L'hypothèse que nous avons faite est que l'eau contenue dans les papiers étudiés n'était que de **l'eau liée**. En théorie, si le papier atteint un taux d'eau supérieur à 15%, de l'eau liée gelée peut s'ajouter à celle non gelée. A des taux encore plus élevés, **l'eau libre** apparaît (cf. chapitre 2, partie II, 5). Afin de vérifier notre hypothèse de départ qui était que seule de **l'eau liée** non gelée était présente dans nos papiers pour les taux d'humidité ambiante étudiés (<80%), nous avons comparé les mesures obtenues sur nos échantillons de papiers buvard à 930 MHz, avec le modèle LR  $k=1$ , mais appliquées à **l'eau**

**libre.** Ce modèle a été déterminé précédemment comme étant celui qui permettait de rendre, au mieux, compte du comportement des papiers en milieu humide.

Ainsi, la Figure 66 présente la comparaison des propriétés diélectriques des mesures à 930 MHz et prédites par le modèle LR  $k=1$ .

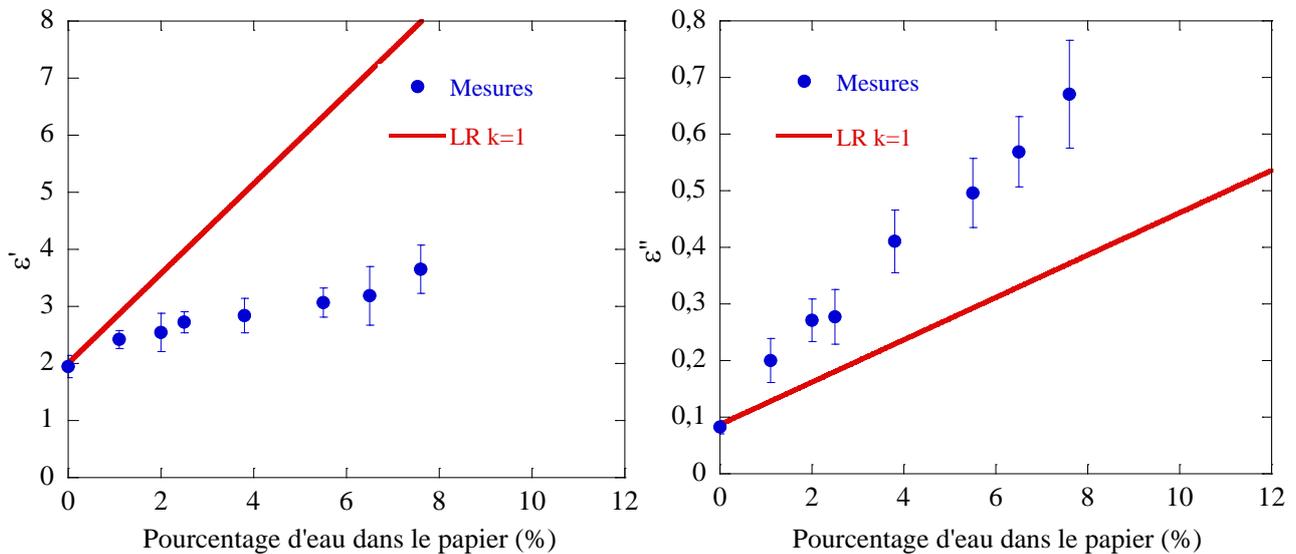


Figure 66 Comparaison de la permittivité diélectrique mesurée du buvard (points bleus) avec le modèle de milieux effectifs (ligne rouge) de LR pour  $k=1$  appliqué avec les propriétés de l'eau libre @930 MHz.

Comme on peut le constater, le modèle LR  $k=1$  ne permet plus de décrire les propriétés réelles du buvard. Notons que, parmi les autres modèles dont nous avons parlé, aucun n'a permis, en entrant les paramètres de l'eau libre, de prédire le comportement dudit papier buvard.

Dans les conditions d'expérience, il semble donc que l'eau libre ne soit pas présente dans nos papiers. Ainsi, l'eau dans le buvard, en dessous de 15% d'eau en volume est uniquement de l'eau liée (non gelée).

#### IV.1.1.4. Conclusion

En conclusion, en appliquant LR  $k=1$  avec les propriétés de la cellulose déterminées avec ce même modèle, les propriétés de l'air et de l'eau liée, nous sommes parvenus à modéliser de façon très acceptable les propriétés diélectriques d'un papier buvard, absorbant moins de 15% d'eau (en volume).

Aux vues des hypothèses employées, ce modèle est limité à une utilisation du papier interagissant avec uniquement de l'eau sous forme gazeuse. Un papier mouillé par de l'eau liquide ne pourra pas être modélisé ainsi. En effet, en ajoutant de l'eau liquide, on va dépasser les 15% d'eau en volume dans le papier, pourcentage que l'on ne peut pas obtenir dans des conditions vapeur. Pour modéliser un papier « détrempe », il faudra donc prendre en compte un volume inconnu d'eau liée, et un autre d'eau libre, afin d'obtenir un résultat satisfaisant.

#### IV.1.2. Prédiction du comportement des calques en fonction de l'humidité

Précédemment, nous avons étudié le papier buvard. Celui-ci est constitué uniquement d'air (60% à sec), d'eau (variable avec l'humidité), et de cellulose issue de l'épicéa (40% à sec). Le calque est, quant à lui, principalement constitué de fibres de cellulose (81% à sec). La densité du calque est très élevée, car il n'a quasiment pas d'air, d'où sa transparence. Il ne possède pas de charge et n'a quasiment pas d'adjuvant (de l'amidon en faible quantité  $<0,5\%$ ). Sa

spécificité, c'est un raffinement poussé à l'extrême pour le défibrer au maximum. A cause de ce traitement, les propriétés de la cellulose du calque sont différentes. Nous avons donc voulu déterminer notre capacité à prédire le comportement de ce type de papier en fonction de l'humidité.

Pour cela, afin de modéliser les propriétés du calque, nous ne pouvions pas employer la même démarche que pour le buvard. En effet, la connaissance précise des propriétés diélectriques de la cellulose du calque nous faisait défaut. Nous avons donc appliqué les lois de mélange, à deux composants, sur un échantillon de calque sec qui peut, de fait, être défini par un simple mélange d'air et de cellulose (contrairement au buvard nous n'avions qu'un seul type de calque, pas une série de papier calandré). Ainsi, pour chacun des MME, en considérant un taux d'humidité de 0%, et sachant que, pour un papier calque, l'air constitue 19% du matériau (déterminé par mesure de sa masse à sec), nous avons pu déterminer les paramètres de la cellulose dans le calque. Par exemple, pour le modèle LR  $k=1$  à 930 MHz, nous avons obtenu les propriétés diélectriques suivantes pour la cellulose du calque :  $\epsilon' = 4,1$  et  $\epsilon'' = 0,31$ . Nous avons vu dans l'étude sur la taille des fibres, que celles-ci pouvaient introduire des variations sur la permittivité de la cellulose. Les fibres du calque sont plus longues. C'est la raison pour laquelle leurs propriétés sont différentes de celles du buvard ( $\epsilon' = 3,3$  et  $\epsilon'' = 0,2$ ).

Nous avons ensuite étudié le calque en milieu humide. En appliquant les mêmes modèles que pour le buvard à la cellulose du calque, l'air et l'eau liée, nous avons comparé les résultats des mesures des propriétés diélectriques du calque avec les lois de mélanges, en fonction du pourcentage volumique d'eau (Figure 67) @ 930 MHz. Des résultats similaires à 2,45 GHz sont présentés en annexe 4, Figure 147.

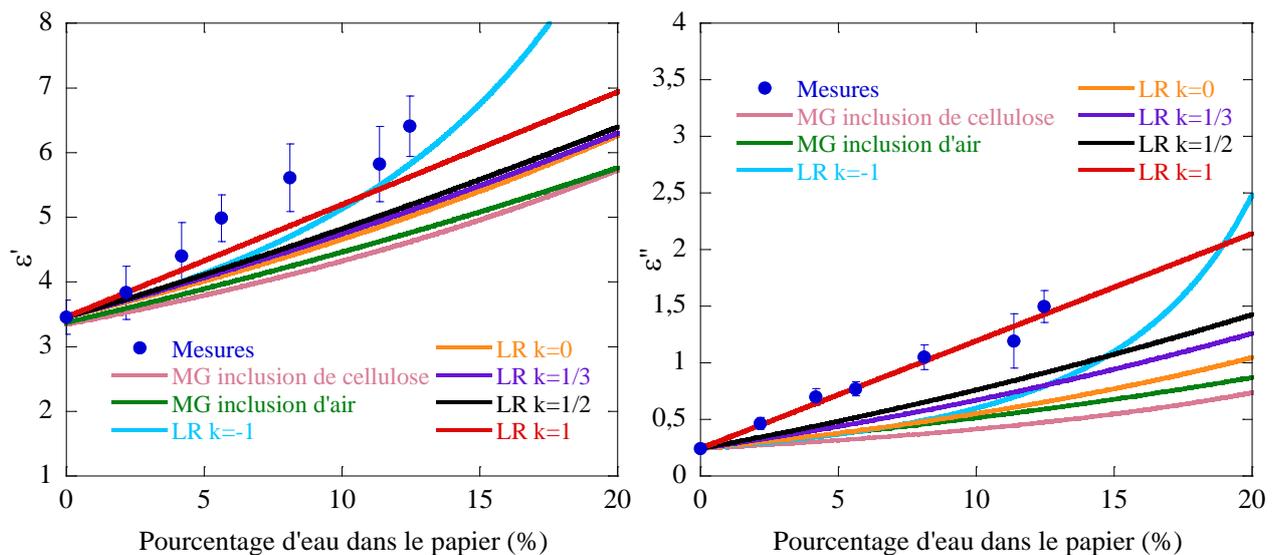


Figure 67. Comparaison des permittivités diélectriques du calque mesurées (points bleus) aux MME (lignes continues) de MG, LR pour  $k=-1$ ,  $k=0$ ,  $k=1/3$ ,  $k=1/2$  et  $k=1$  appliqués avec les propriétés de l'eau liée @ 930 MHz.

Les mesures diélectriques du calque, en fonction du pourcentage d'eau, sont présentées en points bleus. On peut noter, comme nous l'avons déjà mentionné, la très forte augmentation des propriétés diélectriques du calque lorsque le pourcentage d'eau augmente. Parmi les sept modèles testés, seul le modèle de LR  $k=1$  semble ajuster raisonnablement les mesures (de façon raisonnable pour  $\epsilon'$  et très bien pour  $\epsilon''$ ). Comme pour le buvard, aucun autre modèle ne permet un aussi bon ajustement.

### IV.1.3. Conclusion

En RF, pour modéliser un papier (sans charges) en fonction de l'humidité, il suffit de connaître les propriétés du papier ciblé à sec, ou celles de la cellulose le constituant. En appliquant alors le modèle de LR  $k=1$  à un mélange air/eau liée/cellulose, on parvient à prédire et ajuster les propriétés du papier à n'importe quel taux d'humidité. Notons qu'avec les paramètres de l'eau libre nous ne sommes pas parvenus, grâce aux MME, à prévoir le comportement des papiers buvard et calque. Seule l'eau liée le permet.

Grâce à ces résultats, nous allons pouvoir, dans la partie suivante, déterminer en THz les paramètres diélectriques de l'eau liée.

## IV.2. Modèle en THz

### IV.2.1. Détermination des paramètres de l'eau liée

En suivant le même raisonnement qu'en RF, en appliquant, aux MME, les propriétés diélectriques de l'air, de la cellulose et de l'eau liée, nous devrions être à même de prédire le comportement des papiers en fonction du pourcentage d'eau dans ceux-ci.

Nous montrerons, comme en RF, qu'appliquer ce raisonnement à un mélange d'air, de cellulose et d'eau libre ne permet pas de prédire les propriétés des papiers en fonction du taux d'humidité. Pour faire cela il faut utiliser les paramètres de l'eau liée. Cependant, contrairement au domaine des RF, nous ne connaissons pas les paramètres de l'eau liée à la cellulose en THz. Pourtant, le phénomène a pourtant été plusieurs fois étudié et quantifié pour d'autres matériaux. Par exemple, Hoshina et al. ont déterminé les paramètres de l'eau liée lorsque qu'elle est associée au copolymère poly(éthylène-vinylalcool) [163]. Cependant, en THz, et pour le cas de la cellulose, les valeurs numériques des propriétés de l'eau liée dans la cellulose sont inconnues. Nous avons donc cherché à déterminer les propriétés de l'eau liée en THz entre 0,2 et 1,5 THz.

Afin d'obtenir ces résultats nous avons considéré trois hypothèses :

- Le volume des échantillons reste constant quelle que soit leur teneur en humidité. Cela signifie que toute augmentation de la quantité d'eau ne diminue que le volume d'air. Nos mesures d'épaisseurs n'ont pas montré d'augmentation du volume de nos papiers soumis à des taux d'humidité inférieurs à 20%,
- l'eau contenue dans le papier buvard est de l'eau liée. Au vu des faibles pourcentages d'eau dans le papier (<10% en volume), seule l'eau liée est présente (chapitre 2, partie II, 8. [45]),
- le modèle permettant de décrire le papier en THz est le même que celui en RF, c'est-à-dire : le modèle de **Lichtenecker et Rother pour  $k=1$** . Ce modèle a été très précis pour prédire les propriétés diélectriques des papiers en RF. Nous faisons donc l'hypothèse que celui-ci aura les mêmes capacités en THz.

Les propriétés de l'air dans le domaine THz sont parfaitement connues ( $\epsilon=1$ ) et pour les paramètres de la cellulose et de l'eau nous devons y revenir.

#### IV.2.1.1. Paramètres de la cellulose

Dans le chapitre 2, partie III, 1, nous avons montré deux méthodes permettant d'obtenir les permittivités de la cellulose dans le domaine THz. La première méthode a utilisé la mesure de divers papiers buvards calandrés qui, en utilisant le modèle de LR  $k=1$ , a permis d'obtenir les propriétés de la cellulose constitutives du papier. La seconde méthode a consisté à mesurer des pastilles de cellulose et d'air qui a mené, toujours par rétro-simulation (LR  $k=1$ ), à

l'obtention des propriétés de la cellulose mesurées grâce à la pastille l'Avicel [164]. La Figure 68 rappelle les résultats de ces extractions en fonction de la fréquence.

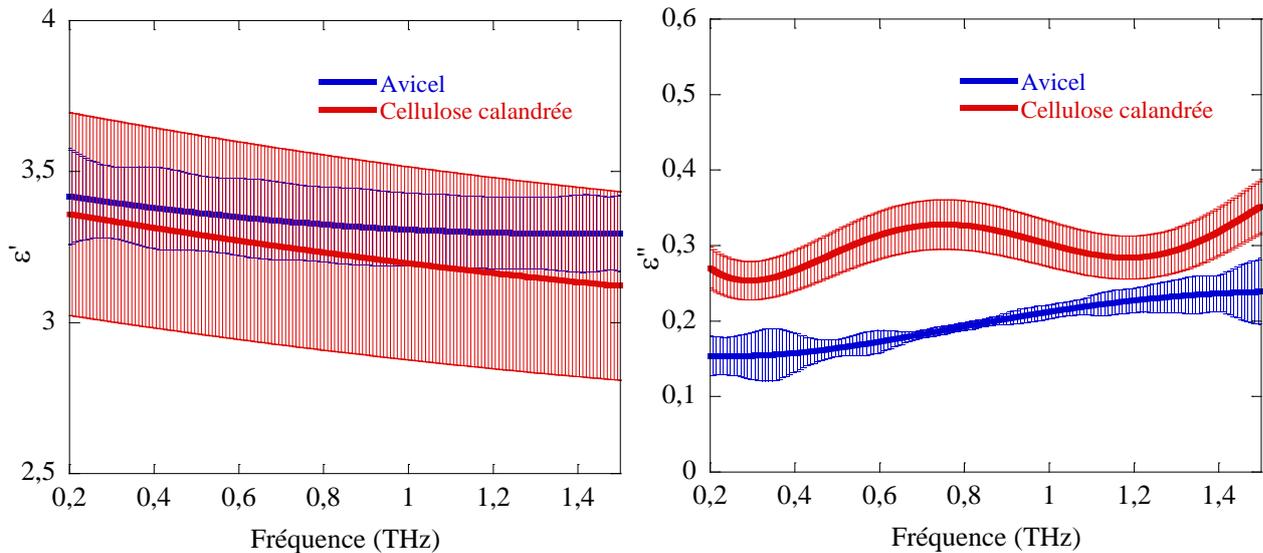


Figure 68. Propriétés diélectriques de la cellulose obtenues à partir de l'Avicel et des buvards calandrés en fonction de la fréquence.

La Figure 68 présente les résultats des extractions par rétrosimulation des propriétés diélectriques de la cellulose selon les deux méthodes explicitées ci-dessus. En bleu sont représentées les permittivités relatives réelles et imaginaires de la cellulose issues des mesures de l'Avicel et en rouge celles issues des buvards calandrés pour LR  $k=1$ .

La permittivité relative réelle de la cellulose obtenue par la mesure de pastilles Avicel ( $\epsilon' = 3,4 \pm 10^{-1}$  à 1 THz) est très proche de celle obtenue par la mesure de buvards calandrés ( $\epsilon' = 3,25 \pm 2,5 \cdot 10^{-1}$  à 1 THz).

A contrario, les pertes calculées par les deux méthodes présentent des résultats quelque peu différents. La permittivité relative imaginaire déterminée via les pastilles ( $\epsilon'' = 0,3 \pm 2 \cdot 10^{-2}$ ) est 50% plus grande que celle obtenue via les buvards calandrés ( $\epsilon'' = 0,2 \pm 10^{-3}$ ).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, plus un échantillon est fin moins la mesure THz est précise. Des artefacts, entraînent ce phénomène d'oscillations qui perturbent la mesure. Ainsi, dans la suite nous déterminerons les paramètres de l'eau liée à partir de ces deux définitions des propriétés de la cellulose car nous ne pouvons trancher entre les deux méthodes.

#### IV.2.1.2. Paramètres de l'eau liée

Le but principal de cette partie est de déterminer les propriétés diélectriques de l'eau liée dans le domaine THz. Comme nous l'avons expliqué précédemment ces propriétés sont celles de l'eau liée à la cellulose. Ces propriétés pourront varier en fonction du type de molécule avec laquelle l'eau est liée. Comme nous étudions deux types de cellulose nous ferons deux études. Nous obtiendrons donc deux définitions de l'eau liée à de la cellulose qui seront différentes.

Un échantillon humide (papier ou pastille d'Avicel) est constitué d'air, de cellulose et d'eau liée (pourcentage d'eau  $<20\%$ ). Si on le considère comme un mélange de chacun de ces trois composants on peut lui appliquer des MME. Et plus précisément celui que nous avons montré comme permettant, en RF, de décrire le comportement d'un papier humide et sec : LR  $k=1$ .

Nous connaissons les propriétés de l'air, de la cellulose et de l'échantillon (papier ou pastille) dans divers états d'humidité (mesures THz-TDS, chapitre 3, partie II, 2). Ainsi, en appliquant la formule de LR pour  $k=1$ , nous pouvons définir l'échantillon comme suit (38) :

$$\varepsilon_{eff}^k = \sum_{i=1}^n \phi_i \varepsilon_i^k \quad (38)$$

Avec

- $\varepsilon_{eff}$  : la permittivité effective du milieu,
- $\varepsilon_i$  : permittivité du  $i^{\text{ième}}$  composants,
- $\phi_i$  : proportion volumique du  $i^{\text{ième}}$  composant,
- $k$  : facteur de LR, égal à 1 dans le cas présent.

Appliquée à un échantillon de papier ou de pastille, cette relation s'écrit ( $k=1$ ) :

$$\Leftrightarrow \varepsilon_{papier/Avicel} = \phi_{cellulose} \varepsilon_{cellulose} + \phi_{air} \varepsilon_{air} + \phi_{eau\ liée} \varepsilon_{eau\ liée} \quad (39)$$

On peut donc en déduire :

$$\Leftrightarrow \varepsilon_{eau\ liée} = \frac{\varepsilon_{papier/Avicel} - (\phi_{cellulose} \varepsilon_{cellulose} + \phi_{air} \varepsilon_{air})}{\phi_{eau\ liée}} \quad (40)$$

Ainsi, pour un taux d'humidité spécifique, en connaissant les propriétés diélectriques de l'échantillon, la quantité et les propriétés de l'air, la quantité et les propriétés de la cellulose, et la quantité d'eau dans l'échantillon, nous pouvons déterminer les propriétés de l'eau liée à de la cellulose.

La Figure 69, présente les résultats des extractions fréquentielles des propriétés de l'eau liée à la cellulose du buvard, comparés à celles de l'eau libre [149], extraites de la littérature.

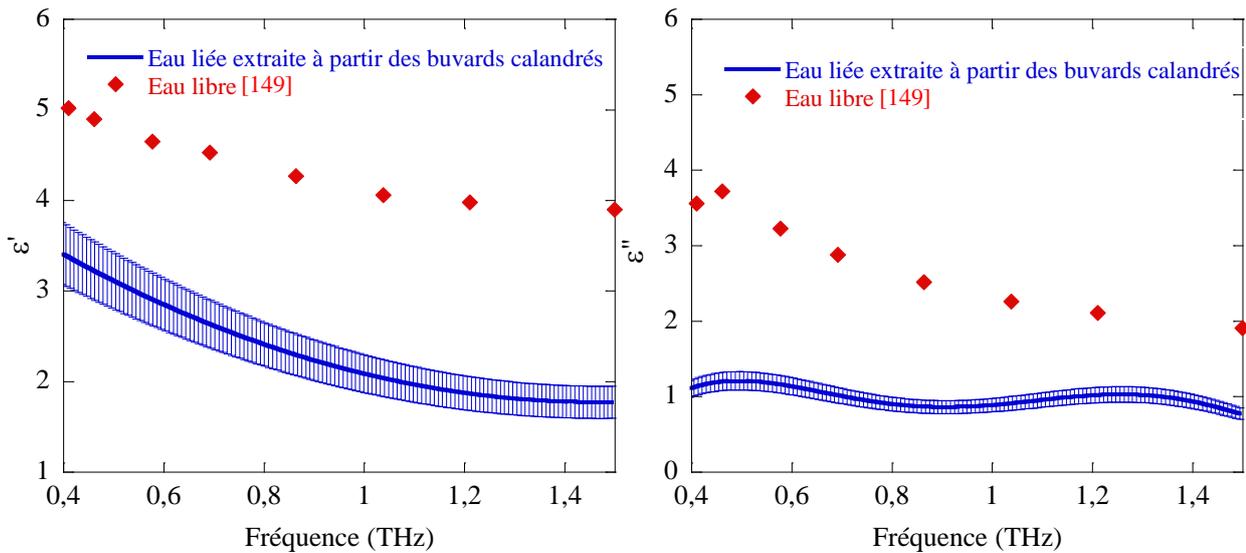


Figure 69. Propriétés diélectriques de l'eau liée à du papier buvard entre 0,4 et 1,5 THz et comparées à celles de l'eau libre [149].

Les résultats (traits bleus) présentés dans la Figure 69 sont comparés aux valeurs bibliographiques de l'eau libre (points rouge) en fonction de la fréquence.

Globalement, les propriétés diélectriques de l'eau liée obtenues ( $\epsilon'$  varie de  $3,25 \pm 2.10^{-1}$  à  $2 \pm 1,5.10^{-1}$  entre 0,4 et 1,5 THz) sont plus faibles lorsque l'eau est liée à la cellulose, que lorsque celle-ci est libre ( $\epsilon' = 5$  à 0,4 THz et  $\epsilon' = 4,2$  à 1,5 THz). Cette tendance à la réduction des propriétés diélectriques de l'eau lorsqu'elle devient liée est identique à celle déjà observée en RF (cf. Figure 50).

On peut voir que les résultats de la permittivité relative imaginaire de l'eau liée présentent une oscillation. Les résultats ayant été extraits de mesures d'échantillons de papier, l'artefact de mesure THz-TDS est reporté sur les paramètres de l'eau liée obtenus. La permittivité relative imaginaire de l'eau liée extraite ici vaut  $1 \pm 10^{-1}$  tandis que celle de l'eau libre tirée de [149] passe de 3,5 à 2 entre 0,4 et 1,5 THz.

Dans le but de s'affranchir de ces oscillations, nous avons appliqué le même raisonnement que précédemment aux pastilles d'Avicel, dont les mesures sont plus précises (Figure 70). De même que sur la Figure 69, les résultats (traits bleus) sont comparés aux valeurs bibliographiques de l'eau libre (points rouges) en fonction de la fréquence.

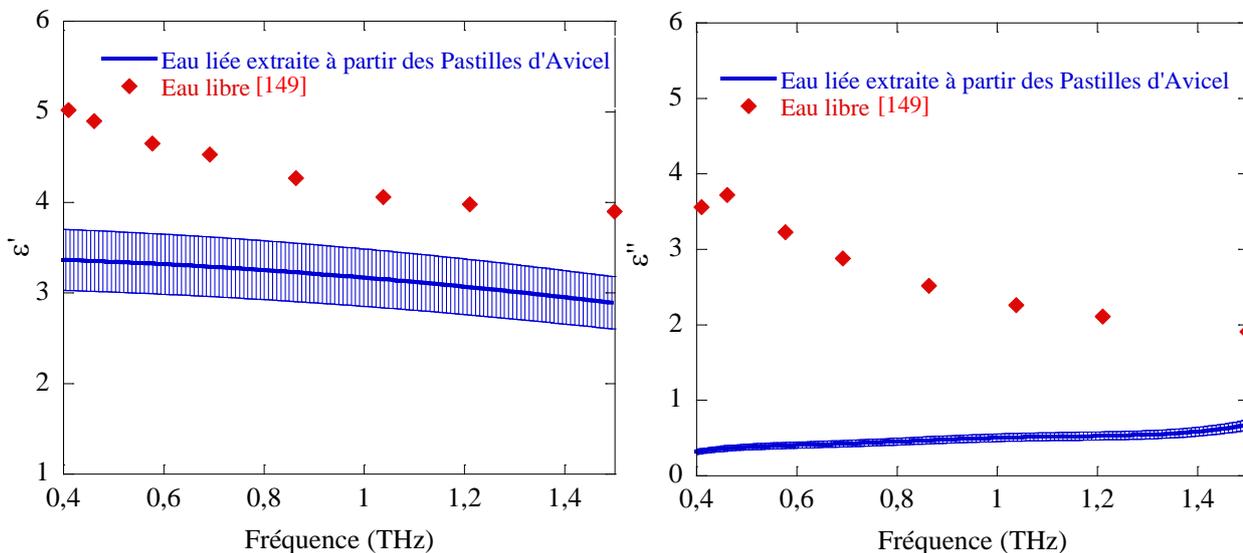


Figure 70. Propriétés diélectriques de l'eau liée à de l'Avicel entre 0,4 et 1,5 THz et comparées à celles de l'eau libre [149].

On peut observer, que les propriétés de l'eau liée ( $\epsilon' = 3,4 \pm 4.10^{-1}$  à 0,4 THz et  $\epsilon' = 3 \pm 4.10^{-1}$  à 1,5 THz) sont là encore plus faibles que celles de l'eau libre.

La permittivité relative imaginaire de l'eau liée extraite des mesures des pastilles d'Avicel ( $\epsilon'' = 0,3 \pm 10^{-3}$  à 0,4 THz et  $\epsilon'' = 0,8 \pm 10^{-3}$  à 1,5 THz) est bien moins oscillante que celle issue du buvard.

Si on compare les deux types d'extraction, la permittivité relative imaginaire de l'eau liée obtenue à partir du buvard calandré ( $\epsilon'' = 1 \pm 10^{-1}$  à 1 THz) présente des valeurs plus élevées que celles obtenues à partir de l'Avicel ( $\epsilon'' = 0,5 \pm 10^{-2}$  à 1 THz). Comme on peut le voir, les propriétés de l'eau liée (issues du buvard) présentent des oscillations de ses valeurs. L'évaluation des pertes induites par l'eau liée est impactée par l'imprécision sur la connaissance des dimensions de l'échantillon. La permittivité relative imaginaire de l'eau liée est donc déterminée avec plus de fiabilité à partir des pastilles.

Les paramètres de l'eau liée sont donc différents suivant le matériau avec lequel les molécules d' $H_2O$  se lient. Les celluloses du papier et de l'Avicel étant différentes il est normal d'obtenir des paramètres quelque peu différents.

#### IV.2.2. Vérification de l'hypothèse eau liée

En prenant les mêmes hypothèses qu'en RF, et en considérant les paramètres de la cellulose extraits de buvards calandrés, ceux de l'air et ceux de l'**eau libre**, nous avons comparé les résultats de la simulation par LR  $k=1$  avec les mesures du buvard en fonction du pourcentage volumique d'eau (Figure 71).

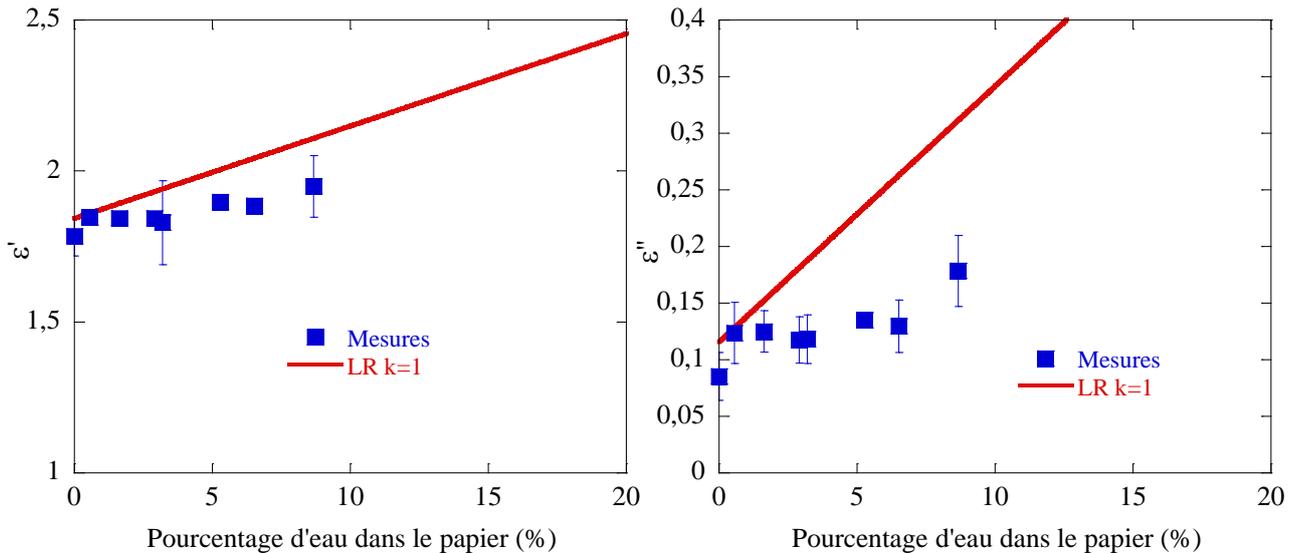


Figure 71. Propriétés diélectriques du buvard en fonction du taux d'humidité comparées au modèle LR  $k=1$  pour l'eau libre à 1 THz.

La Figure 71 représente ainsi les propriétés diélectriques du papier buvard en fonction du pourcentage d'eau dans le papier (points bleus). Ces résultats sont comparés à la simulation par LR  $k=1$  avec les paramètres de l'eau libre (trait rouge). A gauche est présentée la permittivité relative réelle tandis qu'à droite c'est la permittivité relative imaginaire qui est montrée.

Comme on peut l'observer, la permittivité relative réelle mesurée est assez proche de celle prédite par le modèle avec l'eau libre. On observe cependant que cet accord semble d'autant moins bon que le pourcentage d'eau dans le papier augmente. Enfin, on peut voir que la permittivité relative imaginaire mesurée n'est en aucun cas prédite par le modèle.

Notons qu'aucun autre modèle considéré dans cette étude n'a permis de mieux ajuster les résultats expérimentaux. Le modèle LR  $k=1$  n'étant pas à remettre en cause, il est clair que les paramètres de l'eau, entrés dans le modèle, ne sont pas corrects. C'est donc bien de l'**eau liée** qui est présente en majorité dans les papiers que nous avons étudiés.

#### IV.2.3. Conclusion

Le papier, en fonction du taux d'humidité est descriptible par le modèle LR  $k=1$  avec les paramètres de l'eau liée. En RF, nous avons montré qu'utiliser les paramètres déterminés par Ulaby et al. [45] permet en effet de prédire avec précision le comportement des papiers à 930 MHz et 2,45 GHz.

En THz, en utilisant le modèle LR  $k=1$  (validé en RF) nous avons été capables de déterminer les paramètres de l'eau liée pour que le modèle permette de prédire les mesures. Ces

paramètres ont été déterminés pour le cas d'échantillons fins (dont l'épaisseur est mal définie) et d'échantillons plus épais (au détriment d'un changement sensible de type de cellulose). Nous avons notamment déterminé les paramètres de la cellulose liée à du papier et ceux de l'eau liée à de la poudre de cellulose (Avicel). Enfin, pour justifier cette étude nous avons montré que les paramètres connus de l'eau libre en THz ne permettaient pas de prévoir le comportement des papiers en THz, chose que les nouveaux paramètres de l'eau liée font.

Néanmoins, les papiers ne sont généralement pas seulement composés d'air, de cellulose et d'eau. En effet, on leur adjoint souvent, notamment pour améliorer leurs blancheur et épair, des charges. La partie suivante va donc s'intéresser aux papier avec des charges en RF et THz.

## V. Cas des papiers secs avec charges

Dans cette partie, nous allons étudier l'impact des charges sur le comportement des permittivités des papiers secs en RF et THz.

Afin de simplifier l'étude, les papiers seront mesurés dans un état sec. Grâce à l'analyse du chapitre 3, partie II.2.2, nous connaissons avec précision comment l'insertion de charges remplace l'air et la cellulose. De plus, nous avons observé (au microscope optique) que les charges insérées dans nos papiers présentaient des tailles variant entre le nanomètre ( $\text{TiO}_2$ ) et la dizaine de micromètres ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ ). Aux vues des tailles de ces dernières, il est possible que nous observions, en THz, le phénomène de diffusion présenté dans le chapitre 1, partie VIII. Il s'agira donc, après avoir étudié l'impact des charges sur les papiers, de quantifier les effets de la diffusion, s'il y en a.

### V.1. Dans le domaine RF

#### V.1.1. Papiers chargés de $\text{TiO}_2$

Nous avons commencé par étudier le papier associé à des charges de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Nous avons mesuré les propriétés diélectriques de ce papier à différents taux de charges : 0, 5, 10, 15 et 20 %. Ces résultats ont été obtenus dans un environnement sec à 930 MHz et 2,48 GHz.

Le papier a été assimilé à un mélange d'air, de cellulose et de  $\text{TiO}_2$ , auquel nous avons appliqué les MME, adaptées à trois composants : LR  $k=-1, 0, 1/3, 1/2$  et 1 et MG, où la matrice est l'air ou la cellulose.

Notons que le buvard ayant été repulpé, la structure du papier a été fortement altérée. Le repulpage est une opération retransformant un papier existant en pâte de papier, dans laquelle on peut de nouveau insérer des adjuvants. Cependant, cette technique déstructure le papier et change les permittivités de la cellulose, comme pour le calque. Ayant remesuré les propriétés du nouveau buvard (pourcentage d'air variable), le papier ne présentait plus les mêmes propriétés qu'un papier « normal » en sortie de chaîne de production. En conséquence, nous avons dû commencer par appliquer les modèles choisis à un mélange à deux composants (air/cellulose, sans charges), et effectuer une rétro-simulation sur les mesures du papier sec. Nous avons ainsi obtenu les propriétés théoriques de la nouvelle cellulose transformée par le repulpage. Ce sont ces propriétés de la cellulose, recalculées, que nous avons ensuite appliquées dans le modèle à trois composants du papier avec  $\text{TiO}_2$ .

Nous avons mesuré les papiers buvard à différents taux de charge et comparé les résultats des mesures avec les MME. La Figure 72 présente ainsi la comparaison des mesures pour le  $\text{TiO}_2$  avec les résultats des modélisations.

En points bleus sont représentés les résultats des mesures de permittivité relative réelle et imaginaire tandis qu'en lignes continues sont présentés les différents MME.

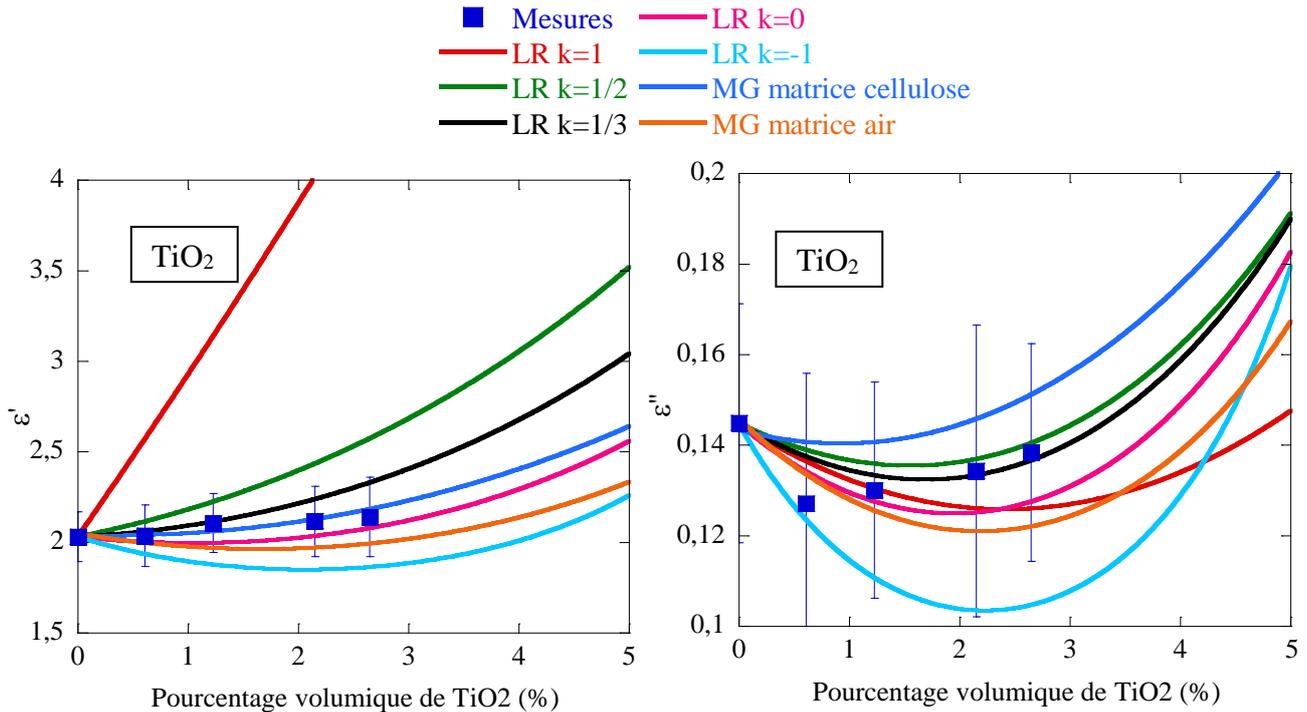


Figure 72. Comparaison des propriétés diélectriques du papier buvard chargé de  $\text{TiO}_2$  et des lois de mélange, LR  $k=-1, 0, 1/3, 1/2$  et 1 et MG avec pour matrice cellulose et air @930MHz.

De manière générale, nous pouvons noter trois points importants :

- Les quantités de charge (en volume) sont extrêmement faibles (moins de 3%). Le taux de rétention limité des papiers vis-à-vis des charges, réduit notre possibilité d'explorer plus avant des taux de charge plus élevés. Cette limitation est en réalité un véritable frein pour cette étude, et le choix du modèle en devient plus compliqué.

- Les propriétés diélectriques des buvards avec des charges ne varient que très peu à 930 MHz ( $\epsilon' = 2 \pm 10^{-1}$  à 0% de  $\text{TiO}_2$  et  $\epsilon' = 2,15 \pm 2 \cdot 10^{-2}$  à 2,7% de  $\text{TiO}_2$  en volume, soit une augmentation de seulement 8%). La permittivité relative réelle et imaginaire du buvard avec du  $\text{TiO}_2$  est relativement constante entre 0 et 2,7 % de charges ( $\epsilon'' = 0,143 \pm 3 \cdot 10^{-2}$  à 0% de  $\text{TiO}_2$  et  $\epsilon'' = 0,139 \pm 2 \cdot 10^{-2}$  à 2,7% de  $\text{TiO}_2$  en volume). Notons que les résultats obtenus à 2,48 GHz présentent des comportements identiques.

- Les charges ont des propriétés diélectriques très différentes des autres constituants des papiers ( $\epsilon'_{\text{TiO}_2} = 105$  @ 5 GHz). Lorsqu'on ajoute du dioxyde de titane dans le papier on a vu (chapitre 3, partie II.2.2) que l'on diminuait la quantité de cellulose et augmentait celle d'air (selon une loi polynomiale du second ordre). La permittivité relative réelle des échantillons va donc commencer par diminuer parce que l'on ajoute de l'air ( $\epsilon=1$ ). Cependant, plus on ajoute de charges plus l'impact diélectrique de celles-ci va contrebalancer celui induit par l'augmentation de l'air. Au bout d'un certain taux de charge, les propriétés diélectriques des papiers mesurés vont augmenter. C'est la raison pour laquelle on observe un minimum de permittivité sur la plupart des modèles, lorsque la quantité de charges augmente. Cette analyse est identique pour la permittivité imaginaire. On retrouvera le même phénomène dans les analyses des papiers associés aux autres charges.

Tous les modèles, sauf LR  $k=-1$ , semblent rendre compte de l'évolution de la permittivité relative imaginaire du buvard dans la limite de la faible variation du pourcentage de  $\text{TiO}_2$  atteignable pratiquement. Concernant la permittivité relative réelle, quatre modèles semblent pouvoir prédire son évolution : MG (cellulose), MG (air), LR  $k=0$  et LR  $k=1/3$ .

En analysant les résultats pour tous les échantillons de papier associés à des charges ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ ), il apparaîtra que seuls les modèles de MG, avec pour matrice cellulose, et LR  $k=1/3$ , concordent avec toutes les mesures des permittivités relatives réelles et imaginaires.

Les morphologies que proposent ces deux modèles sont en accord avec celle d'un papier mélangé à des charges. En effet, MG rend compte d'un mélange d'un constituant sphérique (charge), en faible quantité dans une matrice hôte (cellulose) et LR  $k=1/3$  d'un mélange de constituant sphérique.

Dans la suite de notre étude, en RF, les mesures diélectriques seront donc comparées à ces deux modèles uniquement.

#### V.1.2. Papiers chargés de $\text{CaCO}_3$ , $\text{SiO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3$

Les résultats des mesures pour les charges de  $\text{CaCO}_3$  (calcite et aragonite),  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont respectivement présentés sur les Figure 73, Figure 74, Figure 75 et Figure 76. Aux résultats sont comparés les deux modèles que nous avons retenus (MG, et LR  $k=1/3$ ).

Tout d'abord, notons que les mesures de permittivité relative réelle (points bleus sur les figures de gauche) présentent, globalement, un minimum que montrent parfaitement les modèles. Dans le cas des charges de silice ( $\text{SiO}_2$ ), il n'est pas visible car il apparaît pour des taux de charges bien plus élevés que ceux représentés (7,2% en volume).

Nous observons le même phénomène pour les permittivités relatives imaginaires (points bleus sur les figures de droite).

Ces résultats ont aussi été obtenus à 2,48 GHz avec les mêmes conclusions (annexe 4, Figure 148-152).

Notons ensuite le bon accord des mesures avec les modèles. Les deux modèles sont très proches l'un de l'autre, et permettent une assez bonne prédiction du comportement des papiers lorsqu'on ajoute des charges. Nous sommes donc parvenus à déterminer deux modèles permettant de prédire la variation des propriétés diélectriques des charges dans un milieu sec.

Ici, nous sommes capables de prédire le comportement des papiers chargés à l'aide des modèles de milieu effectifs LR  $k=1/3$  et MG avec pour matrice la cellulose. Si la diffusion dans les échantillons mesurés n'était pas négligeable, les MME, par définition ne seraient pas adaptées pour décrire leur comportement. Il n'y a donc, à priori pas d'impact de la diffusion sur les permittivités relatives imaginaires mesurées.

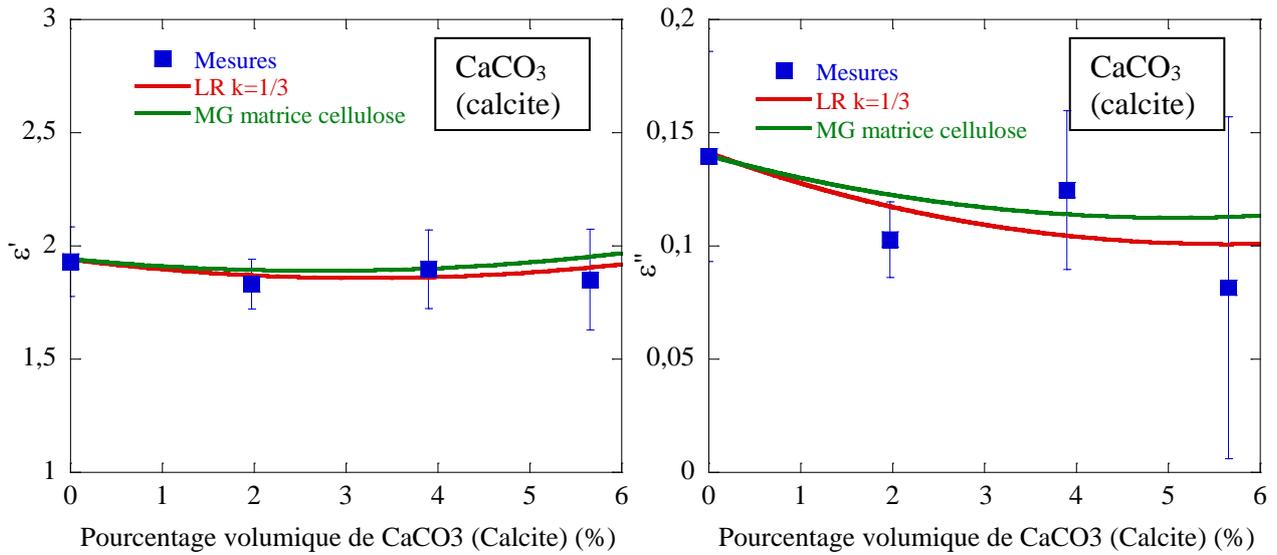


Figure 73. Comparaison des propriétés diélectriques du papier buvard chargé de  $\text{CaCO}_3$  (calcite), et des lois de mélange, LR  $k=1/3$  et MG avec pour matrice cellulose @930MHz.

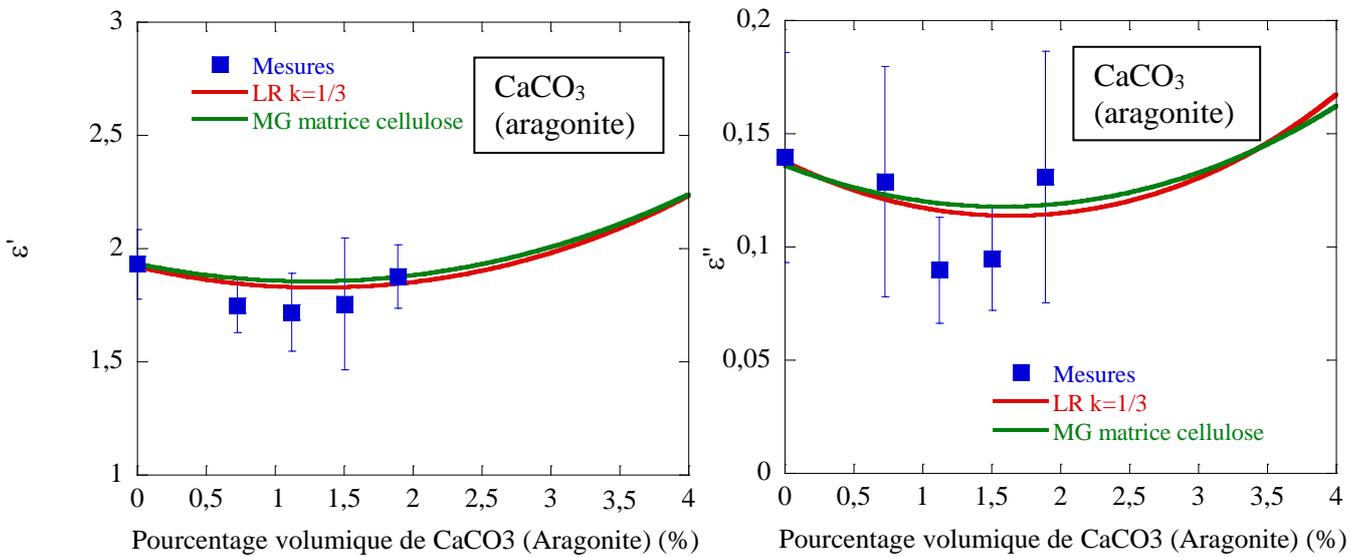


Figure 74. Comparaison des propriétés diélectriques du papier buvard chargé de  $\text{CaCO}_3$  (aragonite), et des lois de mélange, LR  $k=1/3$  et MG avec pour matrice cellulose @930MHz.

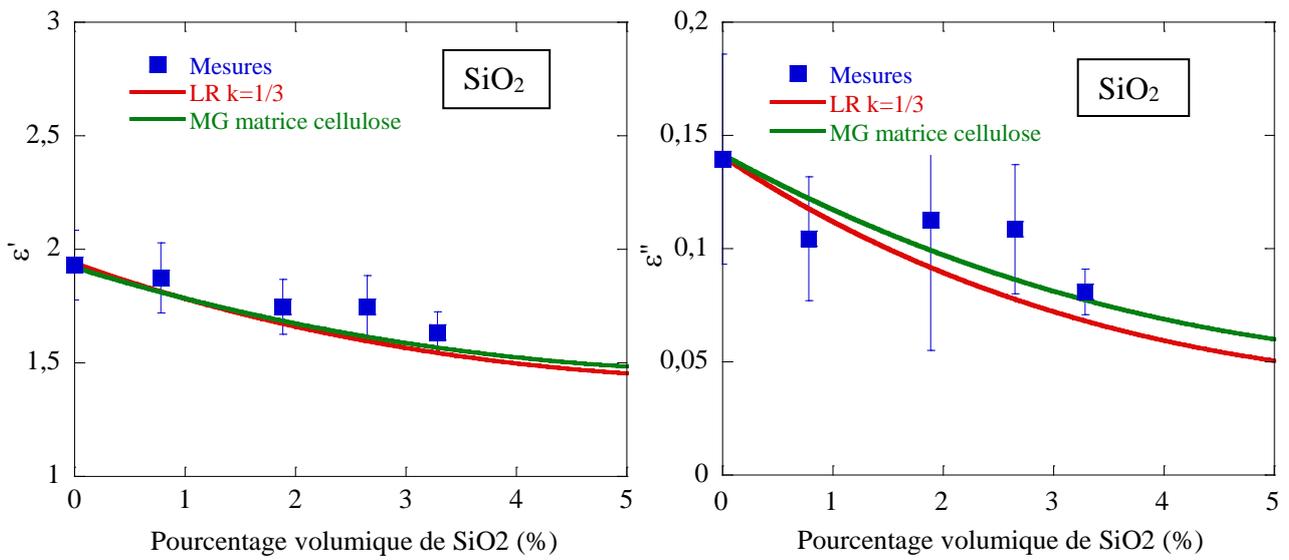


Figure 75. Comparaison des propriétés diélectriques du papier buvard chargé de SiO<sub>2</sub> et des lois de mélange, LR  $k= 1/3$  et MG avec pour matrice cellulose @930MHz.

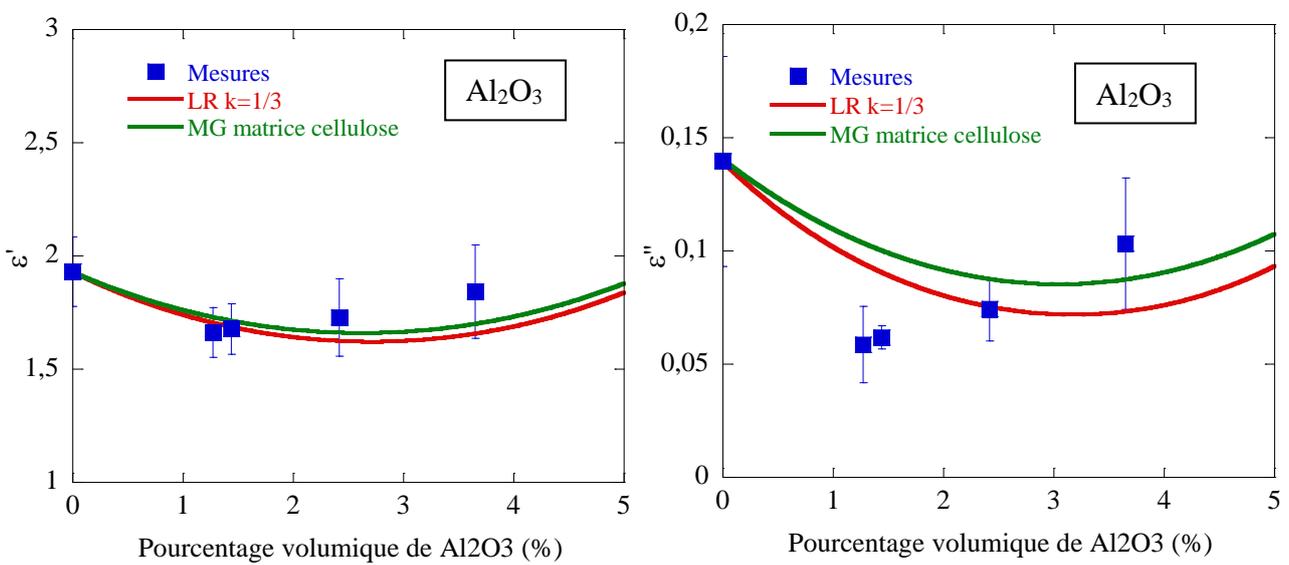


Figure 76. Comparaison des propriétés diélectriques du papier buvard chargé de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et des lois de mélange, LR  $k= 1/3$  et MG avec pour matrice cellulose @930MHz.

Comme nous l'avons expliqué, les propriétés diélectriques des papiers présentent des valeurs optimales lors de l'insertion des différentes charges. Cela signifie qu'il existe un pourcentage massique et volumique de charge pour lequel les permittivités des papiers sont minimisées. Nous avons donc déterminé, à 930 MHz, les valeurs théoriques de pourcentage de charges permettant d'optimiser les papiers, associés aux diverses charges étudiées pour les modèles de MG et de LR  $k=1/3$ . Les pourcentages « optimaux » de mise en œuvre des charges dans les papiers sont résumés dans le Tableau 34.

Tableau 34. Présentation des pourcentages optimaux de charges insérées pour obtenir les meilleures propriétés diélectriques des buvards chargés à 930 MHz.

Charges	% massique optimale de charges (%)	% volumique optimal de charges (%)	% massique optimale de charges (%)	% volumique optimal de charges (%)
	MG matrice cellulose		LR $k=1/3$ (LLL)	
$Al_2O_3$	20	3	21	3,1
$SiO_2$	50	7,2	50	7,2
$CaCO_3$ (Calcite)	25	4,7	28	5,7
$CaCO_3$ (Aragonite)	9	1,7	9	1,7
$TiO_2$	15	2	12,5	1,7

Les charges associées à un papier ont un certain pourcentage de rétention (seuil à partir duquel le papier n'accepte plus de charges). Ce seuil dépend des fibres du papier et du type de charge inséré. Les pourcentages massiques que nous avons étudiés étaient au maximum de l'ordre de 20%. Ces pourcentages massiques correspondaient à des pourcentages volumiques bien plus faibles, en général inférieurs à 5%.

Les pourcentages volumiques de charge « optimaux » restent globalement inférieurs aux taux de rétention des papiers (alumine, aragonite et dioxyde de titane). Pour augmenter ce taux de rétention on utilise généralement des polyélectrolytes qui permettent de retenir un taux de charge supérieur. Seules les charges de calcite et de silice nécessiteront des polyélectrolytes pour tenter d'atteindre les taux de charges optimaux déterminés. On peut espérer atteindre 40% dans le cas du  $SiO_2$ , mais difficilement 50%.

Nous avons déterminé deux modèles différents pour prédire les paramètres des papiers chargés. Pour l'alumine, par exemple, on trouve des pourcentages en masse nécessaires de 20% pour MG et 21% pour LR  $k=1/3$ . En volume ces pourcentages sont quasiment identiques : 3% pour MG et 3,1 pour LR  $k=1/3$ . Les deux modèles donnent des conditions d'insertion optimales semblables.

Parmi les charges étudiées, les moins chères sont les charges de  $CaCO_3$ , calcite. Insérer 25% de celles-ci dans un papier, en masse, n'est pas extrêmement compliqué. Dans le chapitre 4 ces charges seront donc utilisées pour la fabrication de papiers sur une ligne de production industrielle.

En général, les avantages que procurent les charges sont non négligeables en terme de propriétés optiques et de surface. Le fait que certaines charges apportent, en plus, une certaine réduction des pertes, est très intéressant.

En RF nous observons un bon accord entre nos modélisations et nos mesures. C'est parce qu'aux vues des longueurs d'ondes RF (très grandes devant la taille des charges), la diffusion est négligeable et, donc, le postulat principal des MME est vérifiée.

## V.2. Dans le domaine THz

L'étude en THz des propriétés des papiers chargés, est un peu plus complexe. En effet, les charges sont plus susceptibles d'engendrer des pertes supplémentaires dues à la diffusion de l'onde électromagnétique (la longueur d'onde en THz est proche de la taille des charges mesurés). Nous allons donc étudier chacun des papiers chargés et analyser l'impacts des charges en THz. Si diffusion il y a, nous la quantifierons.

Pour commencer nous allons déterminer, pour l'échantillon avec du  $\text{TiO}_2$  dont la taille des inclusions est très faible, si diffusion il y a. De plus, nous déterminerons le meilleur modèle pour étudier les papiers chargés en THz et nous déterminerons, comme en RF, les pourcentages optimaux de charges à insérer pour obtenir les meilleures propriétés diélectriques des papiers chargés.

### V.2.1. Papiers chargés de $\text{TiO}_2$

Nous avons étudié l'impact des charges de dioxyde de titane associées à des buvards dans le domaine THz. Pour cela, nous avons mesuré les papiers chargés de  $\text{TiO}_2$  dans toute la gamme de fréquence THz. Le buvard était chargé d'un pourcentage massique variable de charges : 0, 5, 10, 15 et 20%. Pour simplifier l'étude, nous avons mesuré les papiers dans un état sec. Comme précédemment, nous avons donc comparé les mesures des papiers buvards avec des charges, avec des lois de mélange appliquées à un modèle sec cellulose (replupé)/air/charges de  $\text{TiO}_2$ , en fonction du pourcentage volumique de charges.

A ces mélanges nous avons appliqué les MME, adaptées à trois composants, de LR  $k=1, 0, 1/3, 1/2$  et 1 et de MG, où la matrice est l'air ou la cellulose.

La Figure 77 présente, à 450 GHz, les propriétés diélectriques obtenues.

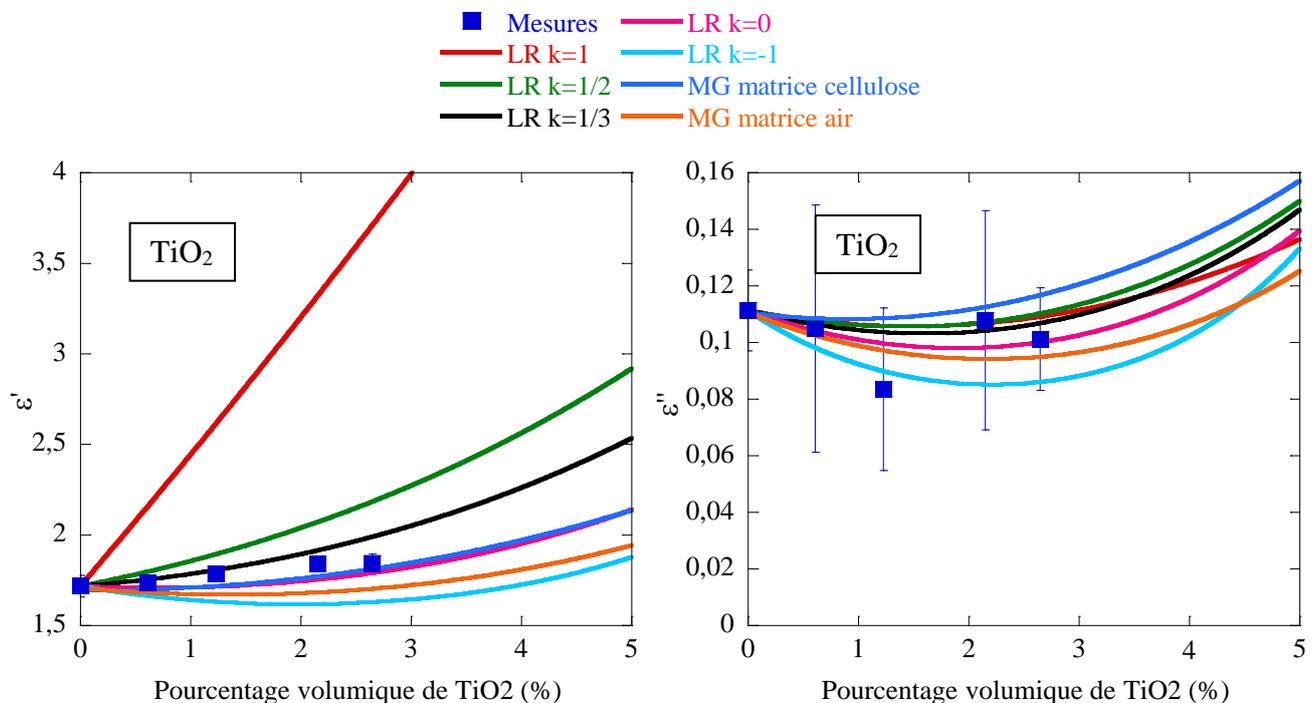


Figure 77. Comparaison des propriétés diélectriques du buvard associé à du  $\text{TiO}_2$  et des modèles de Lichtenecker et Rother pour  $k=1, 1/2, 1/3, 0, -1$  et Maxwell-Garnett avec pour matrice la cellulose et l'air @ 450 GHz.

Les points bleus représentent les résultats des mesures, tandis que les lignes continues rendent compte des résultats des simulations par les lois de mélanges considérées.

De manière générale, nous pouvons noter trois points importants :

- Les quantités de charge (en volume) sont extrêmement faibles (moins de 3%). Le taux de rétention limité des papiers vis-à-vis des charges, réduit notre possibilité des taux de charge plus élevés. Cette limitation est en réalité un véritable frein pour cette étude. Nous ne pouvons donc pas être certain du comportement des papiers qui sont attendus par les modèles à des plus grands taux de charges.

- Les propriétés diélectriques des buvards avec des charges ne varient que très peu à 450 GHz ( $\epsilon = 1,7 \pm 10^{-3} i.0,11 \pm 10^{-2}$  à 0% de  $\text{TiO}_2$  et  $\epsilon = 1,8 \pm 10^{-3} i.0,1 \pm 10^{-2}$  à 2,7% de  $\text{TiO}_2$  en volume). La permittivité relative réelle et imaginaire du buvard avec du  $\text{TiO}_2$  est relativement constante entre 0 et 2,5 % de charges. Ces résultats sont identiques à 2,48 GHz.

- Les charges ont des propriétés diélectriques très différentes des autres constituants des papiers ( $\epsilon'_{\text{TiO}_2} = 85$  @ 1 THz). Comme en RF, lorsqu'on ajoute des charges on observe un minimum de permittivité relative réelle et imaginaire. On retrouvera le même phénomène dans les analyses des papiers associés aux autres charges.

En comparant les permittivités relatives mesurées à 450 GHz à celles prévus par les lois de mélange pour le  $\text{TiO}_2$  mais aussi pour les autres papiers chargés, en THz, seul MG, avec pour matrice la cellulose, permet de rendre compte de l'évolution des mesures. Les résultats des mesures dans toute la bande de fréquence ont donné des résultats similaires.

Maxwell-Garnett définit le milieu qu'il modélise par des sphères insérées dans une matrice hôte. Ici, les inclusions qui peuvent parfaitement être assimilées par des sphères, sont mélangées dans une matrice de cellulose. Dans la suite de notre étude nous avons comparé nos mesures au modèle de Maxwell-Garnett uniquement. En effet, ce modèle, morphologiquement adapté, s'est trouvé être aussi le meilleur modèle pour modéliser le comportement des mesures des autres papiers chargés (comme nous le vérifierons dans la partie suivante). Contrairement aux RF, LR  $k=1/3$ , mélange de sphères, n'a pas donné de résultats aussi bons pour prédire les paramètres papiers en THz. Ceci est certainement dû au fait qu'en THz, la diffusion, même plus ou moins négligeable, empêche l'utilisation efficace des modèles en loi de puissance comme LR  $k=1/3$  (27).

Etant donné les longueurs d'ondes étudiées :  $125 \mu\text{m}$  (@1200 GHz)  $< \lambda_{\text{eff}} < 500 \mu\text{m}$  (@300 GHz), la taille des grains nanoscopiques de  $\text{TiO}_2$  ne devrait pas engendrer de diffusion au sein du buvard chargé. Cependant, afin de le vérifier, nous allons étudier l'écart entre les mesures et le modèle déterminé précédemment en fonction de la fréquence.

Pour cela nous avons extrait les résultats des mesures et des simulations au plus fort taux de charges, associés au buvard +  $\text{TiO}_2$ , et nous avons tracé la variation de permittivité relative réelle et imaginaire mesurée et comparée au modèle MG, matrice cellulose, à six points de fréquences successifs (300, 450, 650, 850, 1000 et 1200 GHz) (Figure 78).

En points bleus et rouges sont respectivement représentés les résultats des mesures entre 300 GHz et 1200 GHz. Le modèle de MG, avec comme matrice la cellulose, est représenté en trait pointillé bleu pour la permittivité relative réelle et en rouge pour la permittivité relative imaginaire. Les traits relient les valeurs extraites à six points de fréquences successifs.

Comme on peut l'observer, le modèle de MG permet continuellement, sur la gamme de fréquence étudiée, de prédire l'évolution de la permittivité relative réelle. De même, aux vues des barres d'erreurs, le modèle de MG permet de décrire les résultats des mesures jusqu'à 1000 GHz, et encore suffisamment à 1200 GHz.

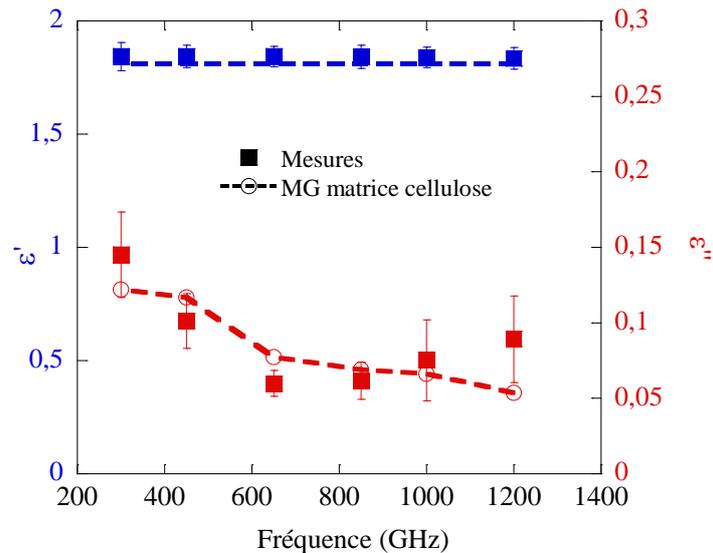


Figure 78. Variation de permittivité relative réelle et imaginaire mesurée et à six points de fréquences successifs comparée au modèle MG (matrice cellulose) pour le taux de charge maximum de  $\text{TiO}_2$  dans le papier (2,7% en volume).

Concernant les charges de  $\text{TiO}_2$  peu d'écart est observé entre les mesures et le modèle lorsque la fréquence augmente. L'hypothèse principale des lois de mélange ne tient pas compte de phénomènes tels que la diffusion. L'écart entre les mesures et le modèle devrait être d'autant plus grand que la fréquence est haute. Or, ici, seulement à partir de 1200 GHz, et de manière faible, les mesures se dissocient du modèle. En conclusion, nous pouvons supposer que la diffusion reste négligeable dans les papiers chargés de  $\text{TiO}_2$ .

Les charges de  $\text{TiO}_2$ , comme nous l'avons dit, sont de taille bien inférieures aux longueurs d'onde étudiées. Les autres charges, cependant, présentent des tailles de grains bien supérieures à celle du  $\text{TiO}_2$ , et pire, des tailles (dizaine de micromètres) dont l'ordre de grandeur est proche de  $\lambda_{\text{eff}}/10$ .

Dans un premier temps, nous comparerons les résultats des mesures avec le modèle de MG (cellulose) afin de déterminer le pourcentage optimal de charge à insérer dans ces papiers, avant de prévoir finalement, et étudier avec plus de précision le phénomène de diffusion dans ces papiers.

### V.2.2. Papiers chargés de $\text{CaCO}_3$ , $\text{SiO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3$

Nous avons étudié les buvards associés à des charges de  $\text{CaCO}_3$  (Calcite et Aragonite), de  $\text{SiO}_2$  et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le modèle qui a donné les meilleures concordances simulations/résultats pour le  $\text{TiO}_2$  et les autres charges, est le modèle de MG, avec pour matrice la cellulose.

Nous avons donc tracé les propriétés diélectriques des buvards chargés et le modèle de MG, avec pour matrice cellulose, en fonction du pourcentage volumique de charge à 450 GHz (Figure 79). Les résultats des mesures seules sont présentés aussi à 1 THz en annexe 4, Figures 153-157.

Sur la Figure 79, en points carrés sont représentés les résultats des mesures, tandis qu'en traits pointillés est représenté le modèle de MG avec pour matrice la cellulose. Le bleu est associé à la permittivité relative réelle, et le rouge à la permittivité relative imaginaire.

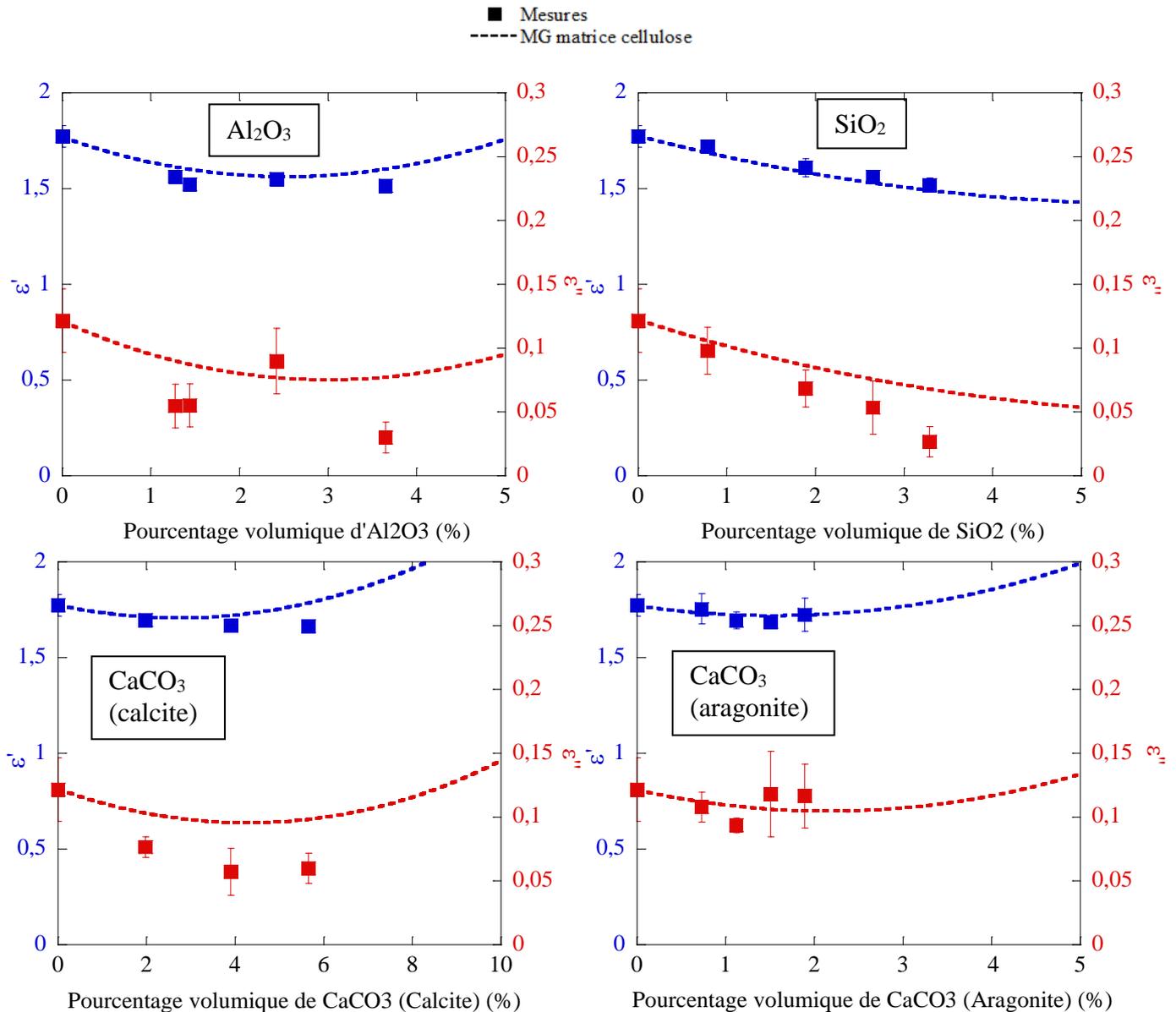


Figure 79. Propriétés diélectriques des buvards associées aux charges en fonction de la quantité de  $Al_2O_3$  (en haut à gauche), de  $SiO_2$  (en haut à droite), de  $CaCO_3$  (Calcite) (en bas à gauche) et de  $CaCO_3$  (Aragonite) (en bas à droite) à 450 GHz.

Le modèle de MG, avec pour matrice la cellulose, permet visiblement et pour tous les échantillons, une bonne prédiction des mesures.

Nous avons observé qu'à 450 GHz, du moins, insérer des charges dans les papiers a un effet notable sur les permittivités des papiers.

Compte-tenu du faible taux de charges, la permittivité relative réelle des buvards, en fonction du taux de charges, semble diminuer puis croître après avoir dépassé un certain seuil. Seul les papiers chargés de  $SiO_2$  ne présentent pas de nouvelles augmentations (le modèle MG prédit que celles-ci apparaissent, en effet, à un taux de charges plus élevé : 7,2%, en volume). Nous observons le même phénomène pour la permittivité relative imaginaire.

Le modèle de MG appliqué au mélange, air, cellulose et charge prédit en effet que les propriétés diélectriques des papiers sont, dans un premier temps, diminuées par l'ajout de charges qui accroît le volume d'air. Il existe donc un pourcentage de charges optimales où les propriétés du papier, et notamment les pertes, seront le plus diminuées.

Nous avons donc déterminé pour les cinq types de papier avec des charges différentes, le taux optimal de charges minérales, pour que les pertes soient le plus faible possible. Le Tableau 35 propose ainsi les valeurs des pourcentages massiques et volumiques de charges, que le modèle prédise comme étant les taux de charges, où les pertes des papiers chargés seraient minimisées @450 GHz.

Tableau 35. Présentation des pourcentages optimaux de charges insérées pour obtenir les meilleures propriétés diélectriques des buvards chargés à 450 GHz.

Charges	% massique optimale de charges (%)	% volumique optimal de charges (%)
$Al_2O_3$	20	3
$SiO_2$	50	7,2
$CaCO_3$ (Calcite)	23	4,25
$CaCO_3$ (Aragonite)	12	2,05
$TiO_2$	15	2,2

Les taux de charges nécessaires à optimiser les papiers restent là encore inférieurs au seuil de rétention de ces derniers. Comme en RF cependant, les taux de charge nécessaires pour optimiser le papier avec des charges de silice et de calcite, sont plus grands que le taux de charge maximum que l'on peut ajouter dans un papier. On pourrait cependant envisager de s'approcher de ces taux optimaux en ajoutant des électrolytes afin de gagner quelque pourcent de rétention de charges (+10% en masse en moyenne). Quoiqu'il en soit les charges présentent donc en THz, comme en RF, un intérêt certain pour réduire les pertes dans les papiers.

A 450 GHz, la diffusion est théoriquement négligeable aux vues des longueurs d'ondes étudiées. Cependant, aux regards des tailles de grains, entre 20 et 40  $\mu m$ , pour le  $CaCO_3$  (calcite et aragonite) et le  $SiO_2$  et, entre 50 et 70  $\mu m$ , pour l' $Al_2O_3$ , à plus haute fréquence cette diffusion peut avoir un effet plus important. Comme nous l'avons montré, @ 1200 GHz  $\lambda_{eff} = 100 \mu m$  et donc,  $\lambda_{eff}/10 = 10 \mu m$ . A 1200 GHz, les charges et le dixième de la longueur d'onde effective sont du même ordre de grandeur. La diffusion peut donc parfaitement entraîner une mauvaise prédiction des mesures par les MME à plus hautes fréquences.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons tracé la variation des permittivités réelles et imaginaires mesurées, et obtenues par le modèle de MG en fonction de la fréquence, afin de maximiser l'effet de diffusion, les résultats présentés ont été déterminés pour les plus forts taux de charges.

Ces résultats sont présentés sur la Figure 80.

Comme on peut le voir, le modèle de MG (cellulose) permet globalement de prévoir le comportement de tous les papiers chargés. Si le modèle est d'une meilleure précision pour le papier associé à des charges d'aragonite, il ajuste assez bien les papiers avec de l'alumine, de la silice et de la calcite.

En fonction de la fréquence, on peut observer que le modèle surestime les permittivités imaginaires mesurées à basse fréquence avant de mieux les fiter à plus hautes fréquences.

L'écart entre les mesures de permittivité (en points) et les modélisations de MG (en traits discontinus), matrice cellulose, permet d'évaluer, lorsque la fréquence augmente, l'importance de la diffusion.

Or, comme nous l'avons dit, le modèle fit le mieux les mesures aux hautes fréquences. Par exemple, pour  $Al_2O_3$ , à 1200 GHz,  $\epsilon''_{théorique} = 0,04$  et  $\epsilon''_{mesuré} = 0,05 \pm 2 \cdot 10^{-2}$ . Ainsi, il semble que dans le domaine THz, comme en RF, le phénomène de la diffusion dans les papiers chargés reste négligeable pour les charges de  $TiO_2$ ,  $CaCO_3$  (calcite et aragonite),  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$ .

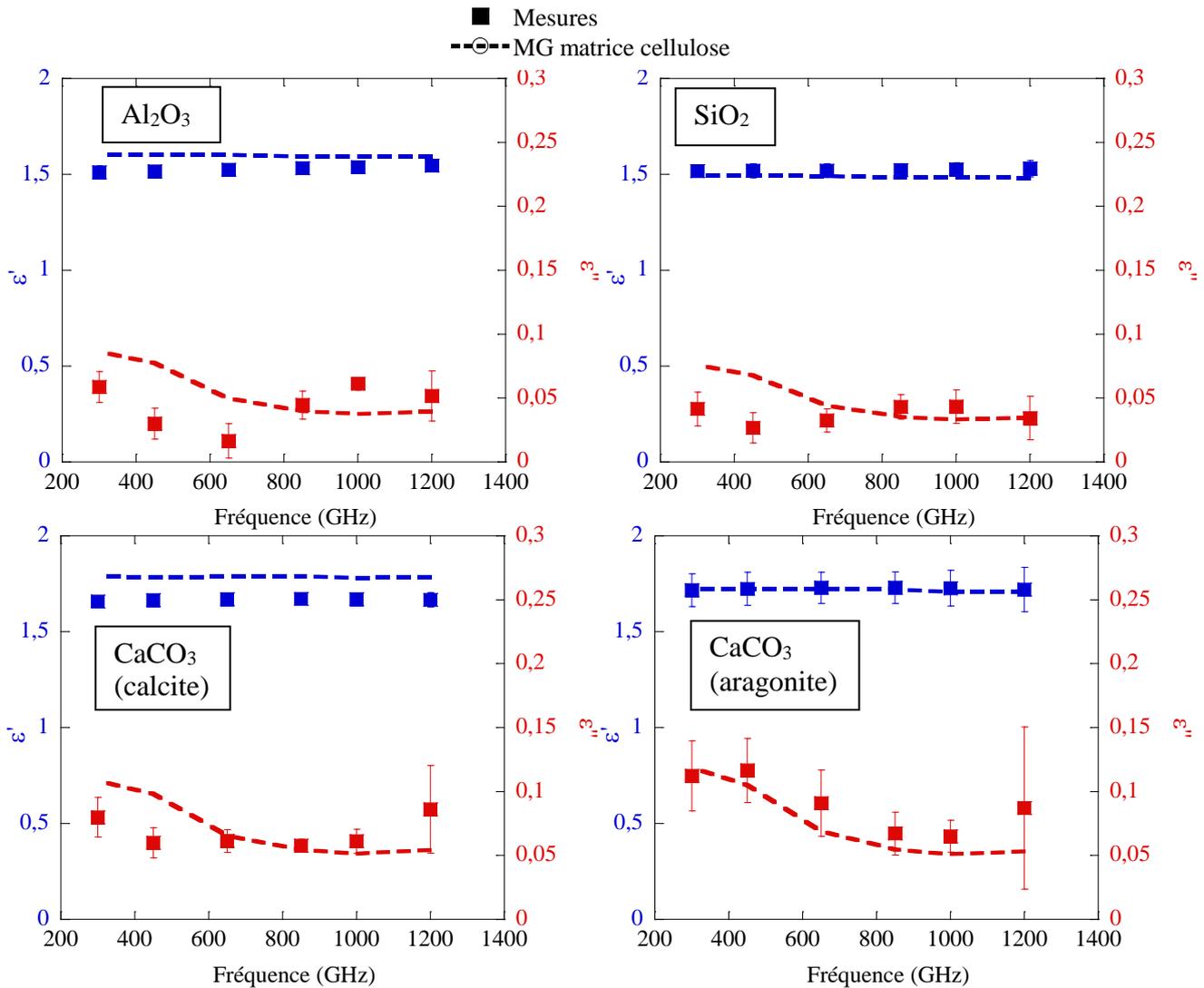


Figure 80. Variation de permittivité relative réelle et imaginaire mesurée et à six points de fréquences successifs comparée au modèle MG (matrice cellulose) pour le taux de charge maximum d'alumine (3,6%), de silice (3,3%), de calcite (5,6%) et d'aragonite (1,9%).

En conclusion, dans le but d'optimiser le papier, nous avons vu, qu'associer celui-ci à des charges de silice, alumine et calcite permet d'améliorer ses propriétés diélectriques.

De plus, grâce au modèle de MG avec pour matrice la cellulose, nous avons été capables de déterminer des pourcentages de charges pour lesquels les pertes du papier étaient optimales (faibles).

Enfin, nous avons estimé que dans les gammes de fréquences étudiées (tant RF que THz), l'effet de la diffusion était négligeable.

Ainsi, en RF et THz, il semble qu'ajouter des charges dans un papier permet d'avoir un effet bénéfique sur les propriétés diélectriques de celui-ci. Non seulement la diffusion induite par les charges est minime, mais il existe un pourcentage de charges, que l'on peut déterminer, pour optimiser les propriétés diélectriques des matériaux cellulosiques.

Notons que cette étude a été effectuée dans une atmosphère sèche. En réalité un papier n'est pas seulement constitué d'air, de cellulose et de charge. Il absorbe aussi de l'eau.

La partie suivante va donc étudier si, à partir des résultats précédents, nous sommes capables de prédire le comportement d'un papier plus complexe composé d'air, de cellulose, de charge et d'eau.

## VI. Papiers en conditions réelles

Précédemment, nous avons déterminé les propriétés diélectriques de la cellulose du buvard. Nous avons ensuite grâce à ces résultats, étudié les propriétés des papiers humides. En RF, nous avons montré la capacité du modèle de LR  $k=1$  à prédire le comportement des papiers et nous nous sommes servis de ce résultat en THz pour déterminer les propriétés de l'eau liée. Nous nous sommes ensuite intéressés au comportement des papiers chargés et nous avons, notamment, montré la capacité de ces charges à entraîner l'amélioration des propriétés des papiers.

Toutes ces études ont permis d'analyser séparément l'impact de chacun des constituants des papiers. L'étude qui va suivre va s'attacher à compiler tous ces résultats afin d'étudier le comportement d'un papier dans des conditions réelles.

Nous avons déjà présenté les papiers dits « standard ». Ceux-ci sont composés d'air de cellulose, de deux types de charges (7,5 % de  $\text{CaCO}_3$  et 7,5% de Kaolin) et, en fonction de l'humidité ambiante, d'eau. Cette étude se focalisera sur les variations modélisées et mesurées de ces papiers en fonction du taux d'humidité. Pour des taux d'humidité variables, nous avons montré que le modèle LR  $k=1$  permettait, pour le buvard, de prédire précisément ses propriétés.

En appliquant le modèle LR  $k=1$  à ces matériaux cellulosiques nous allons vérifier si les résultats obtenus précédemment permettent d'étudier les propriétés diélectriques de n'importe quel type de papier. Les propriétés et pourcentages des constituants des deux papiers étudiés sont compilés dans le Tableau 36 à 930 MHz et 2,48 GHz.

Tableau 36. Propriétés des constituants des papiers standard 80 et 160 g/m<sup>2</sup>.

$$\text{Modèle LR : } \varepsilon_{\text{eff}} = \sum \phi_i \varepsilon_i^k, \text{ avec } k=1$$

Constituant	Pourcentage du constituant ( $\phi_i$ )		$\varepsilon'$		$\varepsilon''$	
	80g/m <sup>2</sup>	160g/m <sup>2</sup>	RF @930 MHz	THz @1 THz	RF @930 MHz	THz @1 THz
Air	56-47 %	59-50%	1	1	1	0
Cellulose	40 %	37%	3,3	3,3	0,2	0,22
$\text{CaCO}_3$	2 %	2 %	8,25	9,8	0,008	0,29
Kaolin	2 %	2 %	4,5	6,7	0,8	0,33
Eau liée	0-9 %	0-9%	18,4	3,7	2,07	0,9

En RF, nous avons donc simplement appliqué le modèle LR  $k=1$ , pour un taux d'humidité variable, avec les données du Tableau 36. Les résultats de cette modélisation ont été tracés avec les résultats des mesures des papiers standards 80g/m<sup>2</sup> et papiers standards 160 g/m<sup>2</sup> à 930 MHz, mesurés en fonction du taux d'humidité ambiant dans la partie II.2 de ce chapitre (Figure 81).

En points carrés sont représentés les résultats des mesures, tandis qu'en traits discontinus est représenté le modèle de MG, avec pour matrice la cellulose. Le bleu est associé à la permittivité relative réelle et le rouge à la permittivité relative imaginaire.

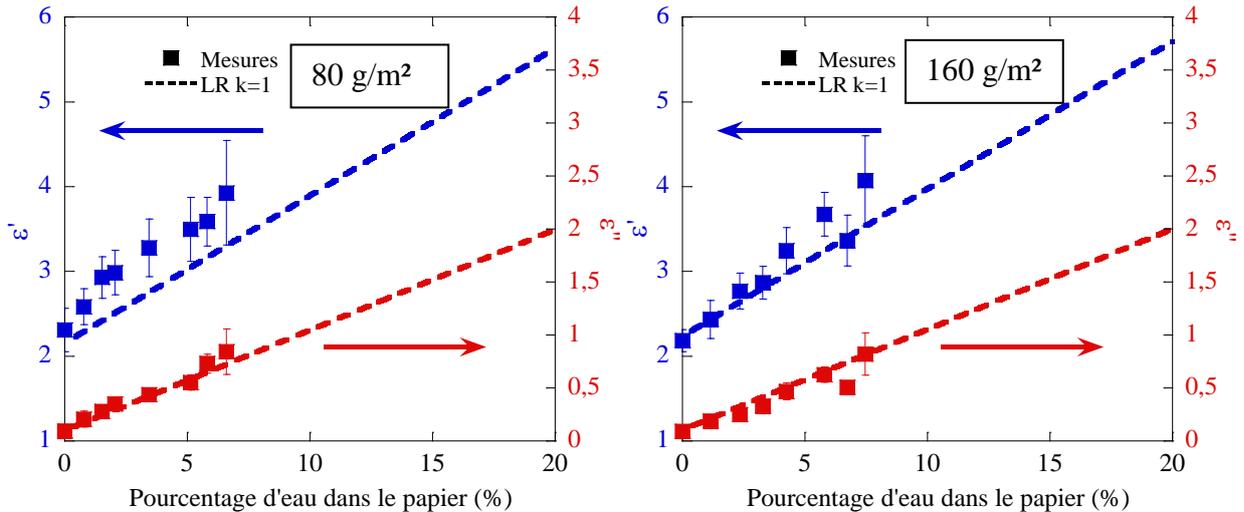


Figure 81. Propriétés diélectriques du papier standard 80 g/m<sup>2</sup> (à gauche) et 160 g/m<sup>2</sup> (à droite) comparées aux modèles de Lichtenecker et Rother (k=1) en fonction du pourcentage d'humidité à 930 MHz.

Nous avons déjà étudié le comportement des papiers standards en milieu humide (cf. chapitre 3, partie II, 2). Il est donc inutile de réinterpréter la variation des propriétés diélectriques des papiers en fonction de l'humidité.

La modélisation des papiers composés par cinq composants différents est un succès. Le modèle de LR k=1 permet de prédire avec justesse le comportement diélectrique des deux papiers standards en fonction de l'humidité.

Nous avons présenté les résultats à 930 MHz, mais les mêmes conclusions ont été obtenues à 2,48 GHz.

En RF, nous possédons donc, un outil fiable permettant de modéliser un papier complexe dans un environnement humide.

Nous avons mené le même type d'étude en THz sur la Figure 82.

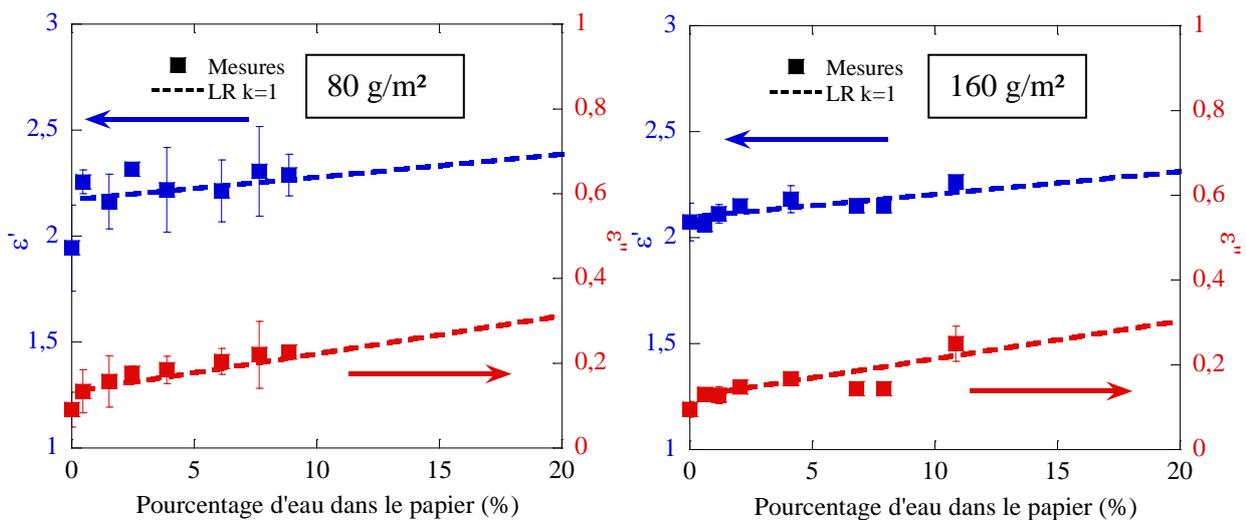


Figure 82. Propriétés diélectriques du papier standard 80 g/m<sup>2</sup> (à gauche) et 160 g/m<sup>2</sup> (à droite) comparées aux modèles de Lichtenecker et Rother (k=1) en fonction du pourcentage d'humidité à 1 THz.

De même, qu'en RF, le modèle LR  $k=1$ , appliqué avec les propriétés de chacun des constituants des deux papiers permet une prédiction très bonne des mesures à 1 THz. Des résultats similaires ont été observés sur toute la bande de fréquence, c'est pourquoi nous ne les présentons qu'à une seule fréquence.

Grâce au modèle LR  $k=1$ , nous avons été capables de modéliser un papier constitué par pas moins de cinq constituants différents avec une très bonne réussite.

En conclusion en appliquant un modèle spécifique, avec des propriétés de divers constituants, que nous avons déterminées ou issues de la littérature, nous avons été capables dans deux domaines de fréquence, de retrouver les propriétés diélectriques de deux papiers différents.

Nous n'avons pas ajusté de paramètres. Les pourcentages d'eau, de cellulose d'air et de charges utilisées ont été déterminés par la mesure. Leurs propriétés ont été déterminées séparément et avec des méthodes diverses et variées. Nous avons simplement appliqué le modèle dont nous avons montré les capacités précédemment, pour retrouver les paramètres des papiers en fonction de l'humidité. Le modèle LR  $k=1$  est donc parfaitement adapté à l'étude des matériaux cellulosiques et notamment à l'étude des papiers en fonction du taux d'humidité pour prédire et quantifier l'impact de l'eau.

## VII. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons commencé par étudier l'impact de l'eau sur les propriétés diélectriques de quatre papiers : buvard, calque et standard 80 g/m<sup>2</sup> et 160 g/m<sup>2</sup>. Nous avons notamment montré l'impact très important de l'humidité sur les pertes des papiers en RF et THz. Dans une atmosphère à 90% d'humidité, 90% des pertes mesurées en RF peuvent être dues à l'eau. En THz, cet effet est moindre mais près de 50% des pertes pouvaient être imputables à l'eau.

A partir de ces résultats nous nous sommes donc plongés plus avant dans l'étude de ces papiers, et nous avons déterminé un modèle de milieux effectifs capable de prédire leur comportement (LR k=1). Grâce à ce modèle nous sommes parvenus à remonter, dans le cas des papiers fins, mais aussi, pour des échantillons plus épais (pastilles), aux propriétés de l'eau liée en THz. Deux types de cellulose nous ont donné des propriétés variables de cette eau liée. En moyenne sa permittivité relative imaginaire est proche de  $3 \pm 0,5$  à 1 THz et sa permittivité relative imaginaire de  $0,75 \pm 0,25$ .

Nous avons aussi étudié l'impact des charges sur les papiers, secs dans un premier temps, et montré que les charges minérales pouvaient notablement diminuer les pertes des papiers. Nous avons spécifiquement, pour chaque charge, trouvé un pourcentage optimal à insérer dans les papiers.

Enfin, en compilant tous les résultats de ce chapitre, nous avons montré que, notre modèle, appliqué à un mélange à cinq composants, permet de retrouver les propriétés diélectriques d'un échantillon de papiers en condition réelle.

Nous avons donc déterminé une méthode précise pour prédire les propriétés diélectriques d'un matériau cellulosique. Malheureusement, prévoir ses propriétés ne signifie pas les réduire. Ce qui est le but de cette étude. Ainsi, maintenant nous allons nous intéresser à l'amélioration des propriétés intrinsèques du papier, et à la réduction des pertes.

Dans le chapitre 2 nous avons vu que la cristallinité, les liants, les lignines et les hémicelluloses avaient un impact soit négligeable, soit nul sur les pertes des papiers. Dans le chapitre 3 nous avons montré qu'insérer des charges dans les papiers suffisait à réduire les pertes, par exemple, de 75% avec des charges de SiO<sub>2</sub>. Nous avons aussi montré que nous sommes capables de prévoir le comportement diélectrique des papiers en fonction du taux d'humidité.

La connaissance du comportement des papiers en milieu humide nous servira à étudier divers moyens pour réduire son impact. Enfin, nous travaillerons dans des conditions sèches pour trouver des procédures de réduction des pertes intrinsèques du matériau cellulosique.



# **Chapitre 4 :**

# **Solutions exploratoires pour**

# **la réduction des pertes en RF**

# **et THz**



## I. Introduction

Le papier est un matériau complexe dont les pertes diélectriques, nous l'avons vu, limitent les champs d'application envisageables, que ce soit dans le domaine RF ou THz. Nous avons montré, dans le chapitre précédent, l'importance de l'humidité dans les pertes des matériaux cellulosiques. Afin de réduire son impact, nous allons dans un premier temps essayer de limiter la capacité d'absorption de l'eau du papier en :

- **Protégeant** les sites alcools de la cellulose du contact avec l'air. En empêchant l'air d'échanger avec les fibres de cellulose, on réduit la quantité de molécules d'H<sub>2</sub>O liées à celle-ci et donc l'humidité dans le papier.
- **Bloquant** les sites alcools de la cellulose. Cette technique, ne vise pas simplement à **protéger** les échanges de l'air avec les sites alcool de la cellulose, elle vise surtout à **bloquer** chimiquement les liaisons –OH de la cellulose en la fonctionnalisant (remplacement de l'atome d'hydrogène par d'autres molécules). Sans molécules d'alcool avec lesquelles créer des liaisons hydrogènes, l'eau ne devrait plus pouvoir être absorbée.

Dans les deux cas, il s'agira d'effectuer les mesures de ces papiers, réalisées dans une atmosphère humide, afin d'observer l'impact de leurs transformations sur les pertes.

Dans le chapitre 1 nous avons vu que la diffusion des fibres avait un impact négligeable sur les mesures RF et THz. Le chapitre 2, de son côté, a permis de montrer que les pertes n'étaient, à priori, que faiblement impactées par la cristallinité, ou encore les liants. Pourtant le papier, même sec, présente des pertes élevées dans les domaines RF et THz. Ainsi, la seconde partie de ce chapitre présentera les tests d'amélioration du papier au niveau de ses matériaux constitutifs. Pour cela nous analyserons diverses méthodes de réduction des pertes dues à la cellulose en, par exemple, lui ajoutant d'autres types de fibres, en la réticulant (augmentation des liaisons inter-chaîne), ou encore en la fluorant. Les mesures se feront généralement dans une atmosphère sèche afin de s'affranchir des effets de l'humidité.

Ensuite, nous fabriquerons des échantillons sur une ligne de production industrielle. Ces échantillons serviront à vérifier la faculté de certaines techniques et méthodes visant à réduire les pertes des papiers, à être transposées sur une ligne de production industrielle.

Par ailleurs, la dernière partie de ce chapitre s'intéressera à évaluer l'impact de l'humidité sur des dispositifs RF, puis à proposer des solutions « de contournement » pour utiliser le papier dans son état actuel.

## II. Traitement du papier en vue de diminuer l'impact de l'humidité sur les pertes

### II.1. Protection des échanges air humide/cellulose

Dans cette partie, nous nous intéressons à la **protection** du papier vis-à-vis de l'air. Pour cela, nous allons tenter de diminuer la quantité d'air, et donc d'eau, capable d'interagir avec le papier.

Nous allons étudier quatre techniques pour **protéger** le papier des échanges avec l'air :

- Imprégnation par des huiles,
- imprégnation par de la paraffine solide,
- imprégnation par du glycérol,
- greffe de C16, C18.

#### II.1.1. Imprégnation par des huiles

Une solution prometteuse pour réduire les pertes diélectriques du papier dans les domaines RF et THz, pourrait être d'imprégner la feuille avec un matériau **protecteur**. Pour cela, une substance d'imprégnation qui présente des pertes faibles, ainsi qu'une bonne miscibilité avec les fibres, est mélangée physiquement avec du buvard. La substance va remplacer l'air, dont le seul défaut, pour nous, est qu'il véhicule de l'humidité.

Dans l'étude des matériaux cellulosiques et la recherche de la réduction des pertes diélectriques, quelques publications font état de papiers imprégnés par des huiles : En 1933 déjà, on connaissait l'effet de l'imprégnation des papiers pour réduire les pertes sur des lignes à grand voltage. Par exemple, J. B. Whitehead [165] a étudié, à basse fréquence (1-10k Hz), les propriétés de ces papiers imprégnés. Il a montré que le facteur de puissance et la conductivité des papiers étaient d'autant plus faibles que leurs pertes l'étaient. Dans ses conclusions, il pointe aussi une relation entre les pertes diélectriques dans le papier, la viscosité des huiles, et leur conductivité. Trente ans plus tard, R. Bartnikas [166] a montré l'effet de l'imprégnation de papier entre 50 et 10 kHz. Ses résultats montrent un gain de 100 sur les pertes. Plus récemment, d'autres publications traitent de l'intérêt d'imprégner les papiers afin de réduire les pertes diélectriques [139]. Ainsi, des molécules non polaires, telles que les hydrocarbures et les huiles minérales, absorbent peu les ondes THz et ont montré de bonnes capacités à réduire les pertes des papiers dans ce domaine. Ces derniers résultats ont été obtenus à la fois avec des huiles minérales légères et lourdes. De même, les chaînes courtes, et la faible quantité de liaisons – OH des terpènes permettraient aussi de réduire la quantité de liaisons hydrogènes qui ont un impact négatif sur la permittivité de la cellulose dans les papiers [69].

Au regard des résultats obtenus en bibliographie, dans l'étude qui suit, nous avons choisi de nous intéresser à cinq huiles différentes : huile de ricin, huile minérale lourde, paraffine, huile minérale légère, térébenthine (terpène).

Le papier buvard de référence a été imprégné par les différentes huiles citées ci-dessus. Les échantillons étaient préalablement mesurés avant, puis remesurés une fois imprégnés d'huile. Pour être imprégnés, les papiers ont été trempés dans un bain de chacune des huiles pendant 24 heures. A la suite de ce temps, ils ont été essorés avec du papier absorbant afin de retirer l'excédent d'huile.

Les résultats de mesures obtenus dans le domaine RF à 930 MHz et 2,48 GHz sont présentés sur la Figure 83.

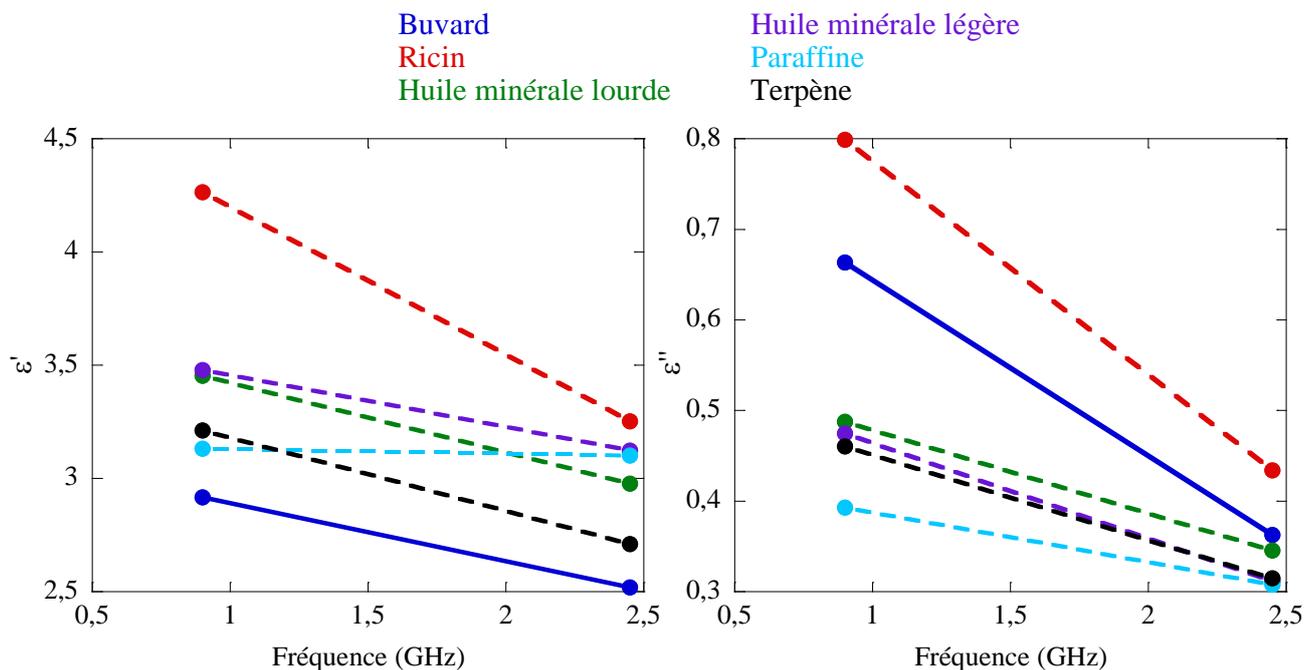


Figure 83. Permittivités diélectriques des papiers buvard imprégnés d'huile à 930 MHz et 2,48 GHz.

La Figure 83 montre les résultats sur  $\epsilon'$  (gauche) et  $\epsilon''$  (droite) obtenus sur du buvard imprégné par les différentes huiles à 40% d'humidité et à 20°C. En trait continu est représenté le buvard de référence. Les caractéristiques du même papier imprégné d'huile, apparaissent en traits pointillés.

On peut observer, sur la figure de gauche, une augmentation de la permittivité relative réelle des papiers lorsqu'imprégnés. L'huile de ricin a par exemple permis d'augmenter  $\epsilon'$  de 40% (permittivité du buvard de référence moins la permittivité du buvard imprégné et divisé par la permittivité du buvard de référence) à 930 MHz tandis que l'huile de paraffine de 10%. Mélanger des huiles au papier buvard a globalement entraîné l'accroissement de sa permittivité relative réelle.

La figure de droite montre l'évolution de la permittivité relative imaginaire des papiers imprégnés d'huile pour les deux fréquences d'intérêt. On observe généralement des pertes diminuées, sauf pour l'huile de ricin. La permittivité relative imaginaire des papiers après imprégnation, allant jusqu'à une baisse de 40 % pour la paraffine, à 930 MHz, augmente de 7%, pour l'huile de ricin. L'ajout de la plupart des huiles a permis d'améliorer les propriétés diélectriques du buvard et notamment ses pertes.

$\epsilon''$  et  $\epsilon'$  sont liés : on peut faire l'approximation que  $\epsilon'' \approx \alpha \sqrt{\epsilon'}$ , avec  $\alpha$  une constante. L'ajout d'huile de ricin a fortement augmenté la permittivité relative réelle du papier buvard ( $\epsilon'$  passe de 3 à 4,3 à 930 MHz). En conséquence, cette augmentation de près de 40% peut expliquer pourquoi la permittivité relative imaginaire mesurée pour le papier imprégné d'huile de ricin est supérieure à celle du papier buvard seul (augmentation de 15%). L'augmentation de la permittivité relative réelle contrebalance les effets de l'huile de ricin sur la permittivité relative imaginaire du papier. On ne peut donc pas observer d'amélioration des pertes du papier.

L'augmentation de  $\epsilon'$  pour les papiers imprégnés par les autres huiles est suffisamment négligeable pour observer une nette amélioration des pertes. Si les valeurs obtenues de permittivité relative imaginaire ne rendent pas parfaitement compte des pertes diminuées à

cause de l'augmentation de  $\epsilon'$ , on peut tout de même conclure que les huiles semblent avoir amélioré les propriétés diélectriques des papiers, excepté pour l'huile de ricin.

Nous ne connaissons pas les propriétés diélectriques des huiles dans les domaines de fréquences étudiées. On sait cependant qu'elles sont supérieures à celles de l'air.

Globalement, nous observons une augmentation de la permittivité relative réelle et une diminution de la permittivité relative imaginaire des papiers (excepté pour l'huile de ricin). En ajoutant des huiles au papier, nous remplaçons l'air. Or, l'air étant, a priori, un matériau bien meilleur que les huiles, nous devrions observer une augmentation des pertes mesurées. Comme prévu, il semblerait que les huiles remplacent, non seulement l'air, mais aussi l'eau dans les papiers (qui présentent donc des pertes bien plus grandes que les huiles), **protégeant** ainsi ceux-ci des effets néfastes de l'humidité. C'est pour cette raison que nous voyons la permittivité relative imaginaire du papier diminuer lorsqu'il est imprégné d'huile.

Nous avons effectué les mêmes mesures de ces échantillons en THz. La Figure 84 présente les propriétés diélectriques des papiers imprégnés avec diverses huiles. Les permittivités réelle et imaginaire, sont reportées en fonction de la fréquence (entre 0,2 et 1,5 THz) à 40% d'humidité et à 20°C. En trait plein est représenté le buvard de référence (non imprégné). Les résultats obtenus par le même papier imprégné d'huiles apparaissent en traits discontinus.

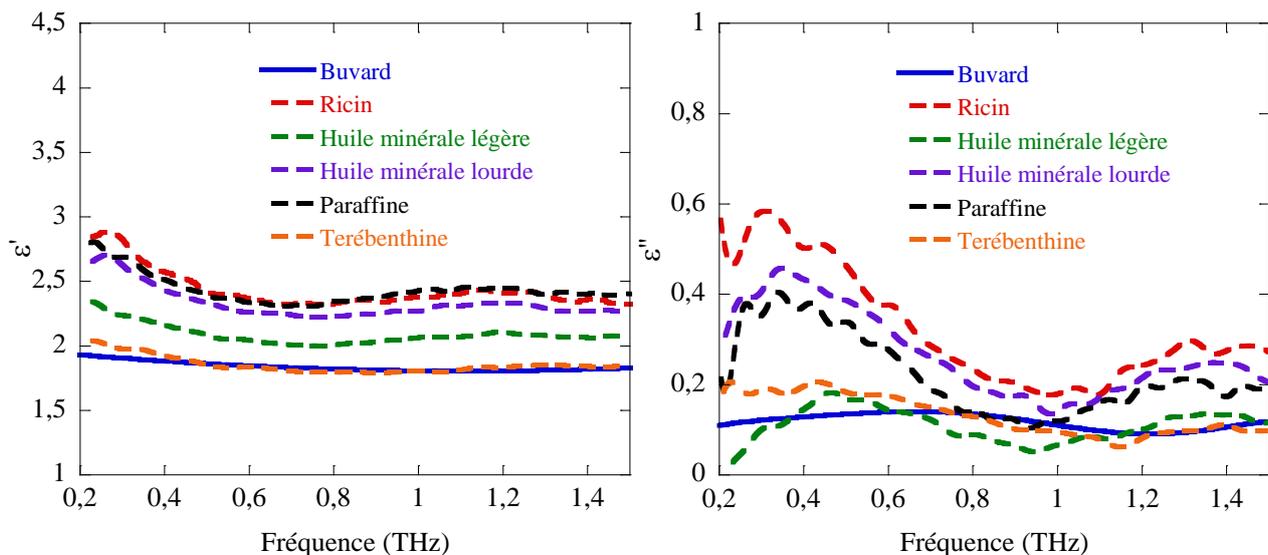


Figure 84. Propriétés diélectriques des buvards imprégnés d'huiles en fonction de la fréquence dans le domaine THz.

Comme on peut le voir sur la Figure 84, la permittivité des matériaux est globalement constante avec la fréquence. Lorsqu'on imprègne un papier avec de l'huile,  $\epsilon'$  augmente. Pour l'huile de ricin, par exemple cette augmentation est de l'ordre de 40%.

Pour l'huile de ricin, l'imprégnation du papier buvard montre une augmentation notable de la permittivité relative imaginaire. A 1 THz, elle a doublé. L'huile de paraffine et l'huile minérale lourde ont un comportement similaire. Concernant l'huile minérale légère, les résultats tendent vers une faible réduction de  $\epsilon''$  (entre 5 et 20 %). Enfin, concernant la térébenthine, on n'observe pas de variation des propriétés des papiers. La mesure THz nécessitant plus de temps qu'en RF, la très grande volatilité du composé terpène explique que l'huile se soit évaporée et pourquoi nous n'avons pas mesuré d'effet de cette huile. Ainsi, il semble qu'elle se soit évaporée durant la mesure. Pour cette raison nous n'observons pas de changements de la permittivité relative réelle et imaginaire en THz.

Même si  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  sont liées, les effets sur les pertes observées sont supérieurs à ceux qui pourraient être occasionnés par l'augmentation de  $\epsilon'$ . On peut donc raisonnablement conclure que les pertes des papiers imprégnés, en THz, n'ont pas été augmentées qu'à cause de l'augmentation de  $\epsilon'$ .

Nous avons vu, dans le chapitre 2, que les pertes dues à l'eau sont plus importantes en RF (50 à 90% des pertes totales, Figure 61) qu'en THz (20 à 50% des pertes totales, Figure 63). En THz, les huiles ne sont donc pas un bon adjuvant au papier pour réduire ses pertes, car même si elles protègent de l'eau, elles ont un effet d'augmentation des pertes dues à leurs paramètres intrinsèques élevés.

Pour conclure, les résultats des mesures obtenues en RF et THz sont résumés dans le Tableau 37. Nous présentons les ordres de grandeurs des gains sur les permittivités relatives réelles et imaginaires ainsi que l'impact sur la recyclabilité () , le coût () et la mise en œuvre de cette technique pour la papeterie () .

Tableau 37. Compilation des résultats de l'étude sur les papiers imprégnés d'huiles.

Imprégnation d'huiles	Gain sur les pertes	$\Delta\epsilon'$	$\Delta\epsilon''$				Remarque
RF		+ 0-50%	- 20-40%				Evaporation de certaines huiles et durées de vie limitée
THz		+ 0-50%	-20% à +600%				

En conclusion, en RF, globalement, les papiers lorsqu'imprégnés d'huile présentent des permittivités relatives réelles plus élevées pour des permittivités relatives imaginaires qui diminuent. L'huile de paraffine, par exemple, a montré une bonne amélioration de la permittivité relative imaginaire du papier buvard (-40%), pour une petite augmentation de sa permittivité relative réelle (+10%). La diminution des pertes observées s'explique par la **protection** des fibres de cellulose vis-à-vis de l'humidité de l'air par l'huile. Les huiles sont donc un bon moyen, en RF, pour réduire les pertes des papiers.

En THz cependant, les résultats des mesures ont globalement montré une augmentation des pertes, excepté pour l'huile minérale légère (effet faible  $\Delta\epsilon'' = -20\%$ ). A priori, les propriétés diélectriques élevées des huiles en THz ont contrebalancé les effets de **protection** des fibres à l'eau.

En RF, cette technique est très intéressante pour des applications papetières. En effet, les huiles liquides sont d'un faible coût et facile à mettre en œuvre sur une ligne de production. Leurs seuls problèmes sont leur recyclabilité compliquée, l'évaporation possible de certaines huiles comme les terpènes, et enfin la difficulté assez importante de transposer cette méthode sur une ligne de production industrielle.

### II.1.2. Imprégnation par de la paraffine solide

Nous avons montré, en RF, le très bon comportement de la paraffine associée à du papier. Pour cette raison, la partie suivante s'intéressera à l'ajout de paraffine sous forme solide. En procédant ainsi nous cherchons à améliorer la rétention de cette huile dans le papier, et à observer les propriétés de **protection** de la paraffine sous une forme différente.

Pour ce faire, on dépose la masse désirée de paraffine sur la feuille de buvard de référence, que l'on met à l'étuve à 105°C pendant 1h. La paraffine fond (point de fusion 67°C) et imprègne alors le papier. Lors du séchage le papier est imprégné par la paraffine au détriment de ses caractéristiques de souplesse. Nous avons analysé deux échantillons qui seront comparés au buvard de référence. Sur l'échantillon A on a imprégné 18,5 g/m<sup>2</sup> de paraffine, tandis que sur l'échantillon B on a imprégné 48,2 g/m<sup>2</sup> de la même paraffine.

L'épaisseur des papiers imprégnés n'a pas augmenté (réf = 110 μm, A = 105 μm, B = 110 μm), la paraffine a simplement rempli les pores du papier.

Les tests ont été effectués à 20°C et à 40% d'humidité. Le but de ces mesures est d'observer, si lorsqu'imprégné, le papier présente des pertes diélectriques diminuées, notamment, en le **protégeant** de l'humidité.

Les résultats obtenus à 930 MHz et 2,48 GHz sont présentés en Figure 85.

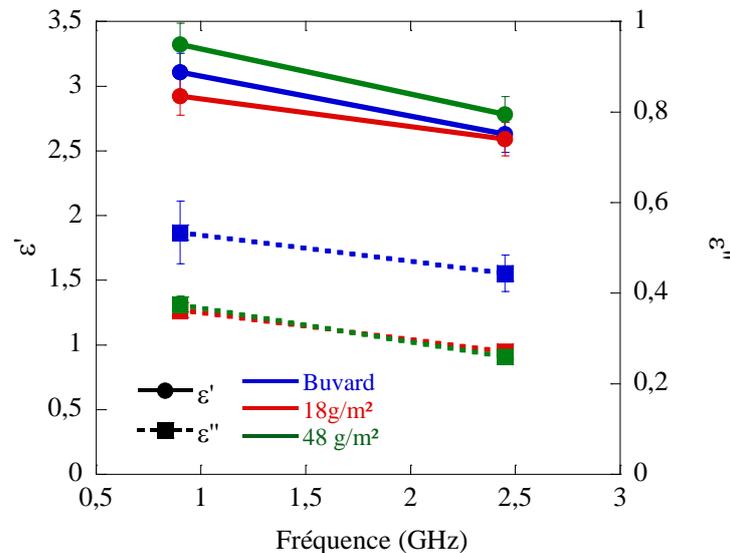


Figure 85.  $\epsilon'$  (traits continus) et  $\epsilon''$  (traits pointillés) du buvard de référence (bleu) comparées aux deux buvards imprégnés de 18 g/m<sup>2</sup> (rouge) et 48 g/m<sup>2</sup> (vert) de paraffine à 930 MHz et 2,48 GHz.

Les traits continus sont associés à la permittivité relative réelle tandis que les traits discontinus représentent la permittivité relative imaginaire. En bleu nous présentons les résultats des mesures RF sur le buvard, et en rouge et vert nous présentons respectivement les buvards imprégnés de 18 g/m<sup>2</sup> et 48 g/m<sup>2</sup> de paraffine.

Aux vues des barres d'erreurs, la variation de la permittivité relative réelle des échantillons ne varie pas notablement lorsqu'imprégné de paraffine ( $\epsilon'_{\text{buvard}} = 3,1 \pm 2 \cdot 10^{-1}$ ,  $\epsilon'_{\text{buvard} + 48 \text{ g/m}^2} = 3,3 \pm 2 \cdot 10^{-1}$  à 930 MHz).

Concernant la permittivité relative imaginaire des échantillons, on observe une nette diminution (divisée par deux) lors du premier ajout de paraffine. Cependant, ajouter plus de paraffine ne semble pas avoir augmenté l'effet de réduction des propriétés diélectriques des papiers.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, le papier est protégé par la couche de paraffine qui imprègne les fibres du papier. Les propriétés de la paraffine étant meilleures que celles de l'eau, les propriétés du papier, dans une atmosphère humide, s'en voient améliorées. Il est probable que 18 g/m<sup>2</sup> suffisent amplement à combler la plupart des trous d'air du papier buvard et ainsi à réduire ses pertes par diminution du taux d'humidité absorbé par la cellulose. La méthode d'imprégnation employée devait permettre une meilleure pénétration de la

paraffine dans le papier que la technique d'imprégnation précédente. Pourtant, les propriétés obtenues par de la paraffine liquide (-40% de perte, cf. Figure 83) et solide (-50% de pertes, cf. Figure 85) sont semblables. Les deux méthodes sont donc équivalentes en RF. Il sera donc plus facile de ne travailler qu'avec de la paraffine liquide, plus facile à mettre en œuvre, d'autant plus que la paraffine solide a augmenté la rigidité du papier, ce qui est un effet indésirable.

Les mêmes échantillons ont été mesurés dans le domaine THz. Leurs propriétés diélectriques à 20°C et à 40% d'humidité ont été obtenues et tracées sur la Figure 86 :

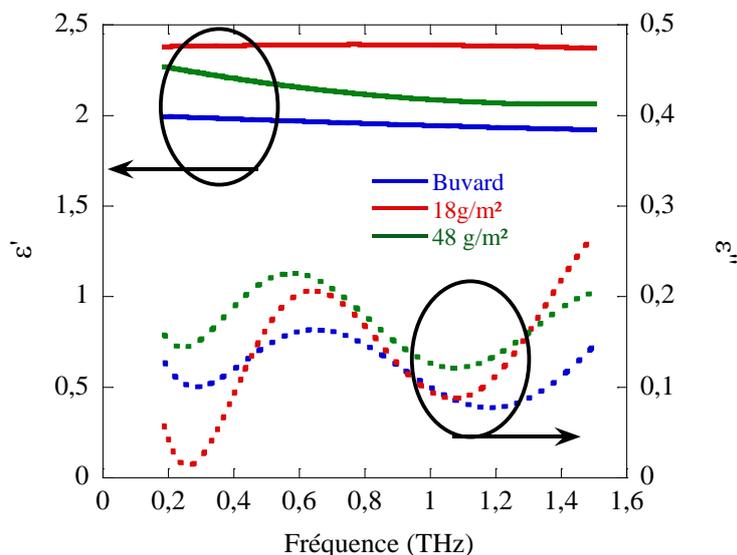


Figure 86.  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  du buvard de référence (bleu) comparées aux deux buvards imprégnés de 18 g/m<sup>2</sup> (rouge) et 48 g/m<sup>2</sup> (vert) de paraffine entre 0,2 et 1,5 THz.

Les traits continus sont associés à la permittivité relative réelle, tandis que les traits discontinus représentent la permittivité relative imaginaire. En bleu nous présentons les résultats des mesures sur le buvard, et en rouge et vert nous présentons respectivement les buvards imprégnés de 18g/m<sup>2</sup> et 48 g/m<sup>2</sup> de paraffine. Par souci de clarté, les barres d'erreurs ne sont pas tracées ici.

La permittivité relative réelle du buvard varie un peu en fonction du taux de paraffine ( $\epsilon'_{\text{buvard}} = 2 \pm 2.10^{-1}$ ,  $\epsilon'_{\text{buvard} + 48 \text{ g/m}^2} = 2,3 \pm 2.10^{-1}$  et  $\epsilon'_{\text{buvard} + 48 \text{ g/m}^2} = 2,4 \pm 2.10^{-1}$  à 1THz).

Cependant, les pertes restent globalement inchangées. Quelle que soit la quantité de paraffine solide ajoutée, la permittivité relative imaginaire des papiers mesurée reste la même ( $\epsilon'' = 7.10^{-2} \pm 10^{-2}$  à 1 THz). Notons que l'on observe encore les oscillations dues à la mesure d'échantillon fin et non plan à faces parallèles. Pour autant l'allure des permittivités relatives imaginaires des trois papiers sont semblables ce qui nous permet de conclure sur les effets de la paraffine solide sur les pertes.

En THz, donc, contrairement aux RF, la paraffine n'a pas permis de réduire les pertes du papier. Comme pour les huiles, nous en concluons que les propriétés diélectriques élevées du matériau paraffine en THz contrebalance l'éventuelle amélioration due à la restriction d'accès de l'eau aux groupements alcool.

Comme précédemment, nous avons compilé les résultats de cette étude (Tableau 38).

Tableau 38. Compilation des résultats de l'étude sur les papiers imprégnés de paraffine solide.

Imprégnation de paraffine solide	Gain sur les pertes	$\Delta\epsilon'$	$\Delta\epsilon''$				Remarque
RF		-10%	-50%				Perte souplesse papier
THz		+ 0-20%	+ 0-40%				

Cette étude mène aux mêmes conclusions que celles obtenues avec l'autre méthode d'imprégnation des huiles. La paraffine semble être un bon candidat pour réduire les pertes des papiers dues à l'humidité en RF. En effet, la paraffine protège le papier des échanges avec l'air et ses propriétés diélectriques, faibles en RF, permettent de diviser les pertes par deux (@930 MHz).

En THz, cependant, les pertes de la paraffine étant, à priori, supérieures, les effets de protection sont contrebalancés. Les mesures montrent une certaine augmentation des pertes pour les papiers paraffinés (0 - 40%).

L'intérêt de cette technique ayant été vérifié en RF, il faut aussi prendre en compte la durabilité de tels échantillons. En effet, la paraffine solide permet un maintien à plus long terme de la substance d'imprégnation car celle-ci est liée physiquement aux fibres contrairement à la paraffine liquide qui peut être retirée.

Pour fabriquer des échantillons « optimisés », il faudra donc évaluer les avantages et inconvénients des deux techniques (huiles liquide et paraffine solide), sachant que leurs effets sur les propriétés électromagnétiques des papiers sont semblables.

### II.1.3. Imprégnation par du glycérol

Pour protéger le papier de l'humidité nous avons tenté de le mélanger avec une autre substance : le glycérol. Le glycérol est un alcool présentant une permittivité extrêmement élevée ( $\epsilon' = 40$  @1 GHz). Pour des applications avec un substrat qui nécessite une grande permittivité relative réelle, nous avons voulu observer les résultats de mesure de buvard imprégné par du glycérol.

Comme pour l'imprégnation des huiles liquides, l'échantillon de buvard a été trempé dans un bain de glycérol pendant 24 heures.

Les mesures en RF des papiers sortis du bain et dont l'excédent de glycérol a été retiré sont présentées dans la Figure 87 :

La permittivité relative réelle est représentée en bleu, tandis que la permittivité relative imaginaire est représentée en rouge. Les traits continus représentent le buvard, tandis que le buvard imprégné de glycérol est représenté en traits pointillés à 40% d'humidité et 20°C.

Comme prévu, on observe une permittivité relative réelle grandement augmentée. Elle est multipliée par 15 à 930 MHz et par cinq à 2,48 GHz.

Par ailleurs, on observe aussi une forte augmentation des pertes du papier buvard lorsque celui-ci est imprégné de glycérol (multiplication de la permittivité relative imaginaire par 30 à 930 MHz et à 2,48 GHz).

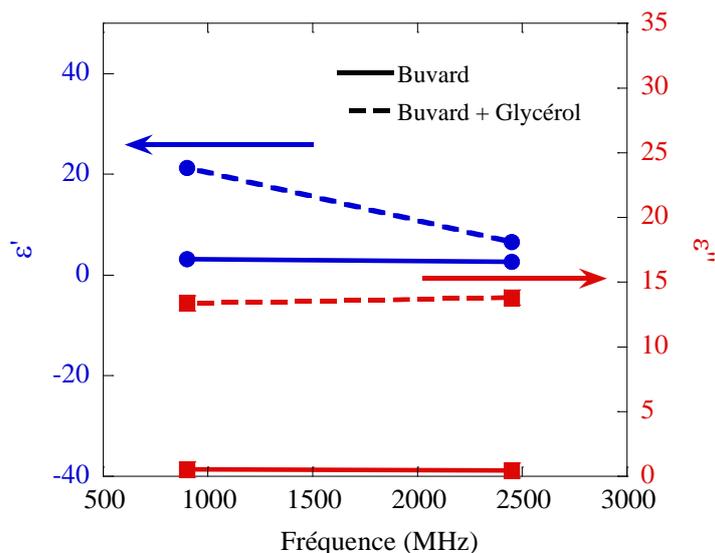


Figure 87. Permittivité diélectrique du buvard + glycérol à 930 MHz et 2,48 GHz à 40 % d'humidité.

Malheureusement, le fait d'augmenter, très notablement, la permittivité relative réelle du buvard, entraîne aussi une très grande augmentation de la permittivité relative imaginaire. Les possibles, mais peu probables, améliorations des pertes du papier buvard sont donc totalement occultées par l'augmentation de  $\epsilon''$ .

Les mesures en THz sont présentées dans la Figure 88 :

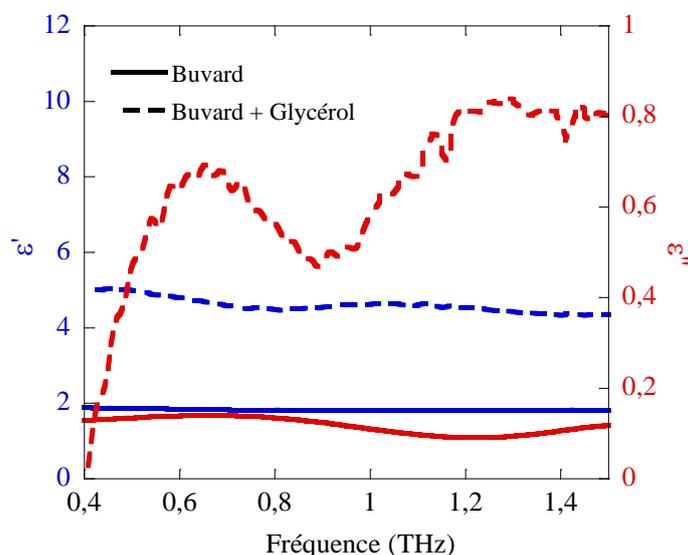


Figure 88. Propriétés diélectriques du buvard + glycérol dans le domaine THz à 40 % d'humidité.

La permittivité relative réelle est représentée en bleu, tandis que la permittivité relative imaginaire est représentée en rouge. Les traits pleins représentent le buvard, tandis que le buvard imprégné de glycérol est représenté en traits discontinus à 40% et 20°C.

La permittivité diélectrique réelle du buvard imprégné par le glycérol a été multipliée par 2,5 sur toute la bande étudiée.

Sa permittivité relative imaginaire, quant à elle, a grandement augmenté (six fois plus à 1 THz par exemple).

Ici, si l'augmentation de la permittivité relative imaginaire peut être, en partie, imputée à l'élévation de  $\varepsilon'$ , sa forte augmentation est probablement aussi due aux fortes pertes apportées par le glycérol.

Les résultats sont résumés dans le Tableau 39 :

Tableau 39. Compilation des résultats de l'étude sur le buvard imprégné de glycérol.

Imprégnation de glycérol	Gain sur les pertes	$\Delta\varepsilon'$	$\Delta\varepsilon''$				Remarque
RF		+ 250-1500%	+ 3000%				Augmentation conjointe de $\varepsilon'$ et $\varepsilon''$
THz		+ 250%	+ 400-800%				

En RF, comme en THz, l'imprégnation de papier par du glycérol a, comme attendu et espéré, largement accru la permittivité relative réelle des échantillons. Ces résultats ont cependant été préjudiciables à la permittivité relative imaginaire du buvard. La très grande augmentation de  $\varepsilon'$  empêche de précisément quantifier la variation de  $\varepsilon''$  des papiers qui ne montre, dans tous les cas, à priori, pas de gain significatif sur les pertes.

Ainsi, pour des applications nécessitant une augmentation de la permittivité réelle des papiers cette technique pourrait être fort intéressante à condition de restreindre la quantité de glycérol inséré pour limiter l'impact sur les pertes.

#### II.1.4. Greffe de C16 (50%) et C18 (50%) par chromatogénie acide

Une technique développée par le CTP a permis de fabriquer des échantillons de papiers sur lesquels ont été greffés une couche de **protection** à l'eau. Cette greffe appelée « **chromatogénie** », permet le dépôt d'un film d'acides gras d'une longueur de 16 à 18 atomes de carbones. Cette couche de protection a été produite, à la base, pour **protéger** le papier de l'interaction avec l'eau liquide. Une goutte d'eau sur un papier greffé perle et n'est pas absorbée par le papier buvard. Nous avons tenté de vérifier si cette technique permet aussi une protection à l'humidité de l'air.

On fabrique d'abord les films de MFC (MicroFibrille de Cellulose) par une méthode dite de « casting » où on coule la solution de MFC à 2% dans un moule téflon. Par la suite, on fait sécher le produit à l'air ambiant jusqu'à obtention d'un film. Le film de MFC est ensuite greffé au buvard par une étape dite de transfert (Figure 89). On trempe donc le papier buvard dans une solution de C16 (carbone 16) et C18 diluée dans un solvant d'éther de pétrole, puis on attend 1 minute, le temps que l'éther s'évapore. On met ensuite en contact ce papier imprégné de réactif, avec le film de MFC à greffer. Le tout est placé dans une enceinte en dépression pendant 10 minutes. Enfin on sépare le papier buvard des films de MFC. Le papier présente alors une très forte hydrophobie grâce à la greffe d'acides gras.

Normalement, un seul passage de chromatogénie permet une protection efficace du papier. Dans le cadre du projet, le CTP a poussé la greffe jusqu'à 4 passages.

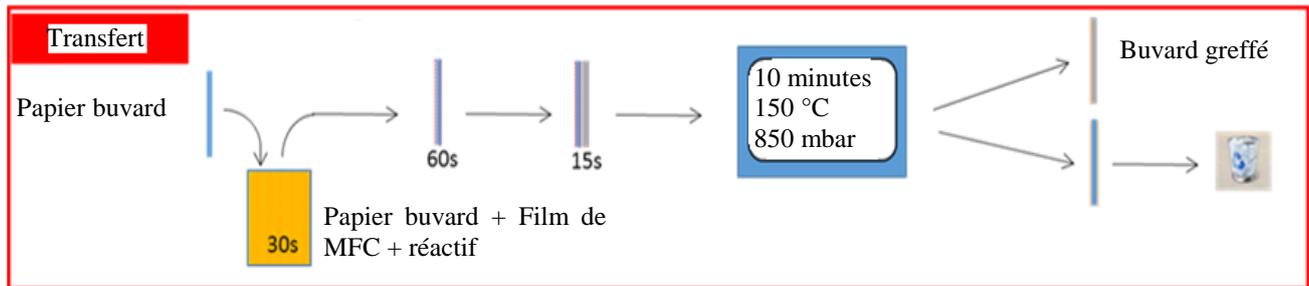


Figure 89. Méthode de dépôt par transfert.

Nous avons donc à notre disposition **cinq échantillons** dont le taux de greffage varie de zéro à quatre par palier de un. L'échantillon de référence, le buvard, a subi toutes ces étapes sans le réactif, afin de comparer les propriétés du papier avec et sans acides gras.

Les résultats obtenus en RF à 40 % d'humidité et 20°C sont présentés sur la Figure 90.

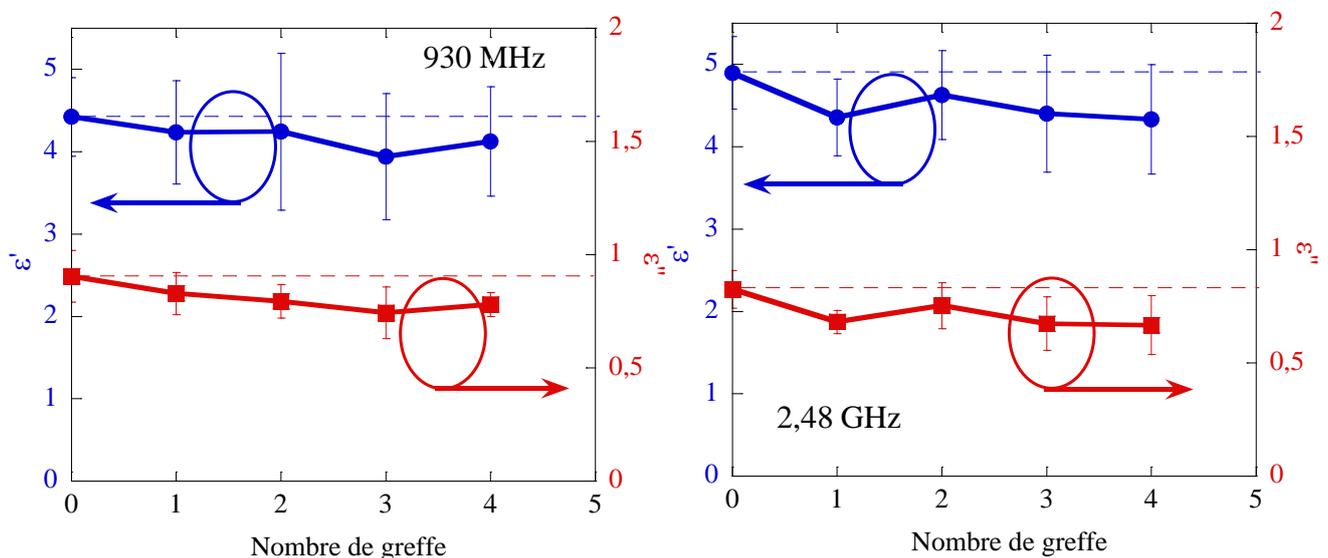


Figure 90. Propriétés diélectriques des films de MFC greffés par chromatogénie à 930 MHz (à gauche) et 2,48 GHz (à droite) à 40 % d'humidité.

La Figure 90 présente l'évolution des propriétés diélectriques des papiers ( $\epsilon'$  en bleu et  $\epsilon''$  en rouge), en fonction du nombre de traitement de chromatogénie à 930 MHz et 2,48 GHz. Le buvard de référence correspond à l'échantillon « nombre de greffe 0 ».

Entre l'échantillon de référence et l'échantillon ayant subi quatre greffages, la permittivité relative réelle a diminué de 5% (@930 MHz) et ne varie que très peu en fonction du taux de greffage.

La permittivité relative imaginaire a un comportement semblable. Dès le premier passage par chromatogénie, à 930 MHz, la permittivité relative imaginaire du papier diminue de  $0,9 \pm 2 \cdot 10^{-2}$  à  $0,75 \pm 2 \cdot 10^{-2}$ . A partir de ce premier passage, les pertes présentent une faible diminution jusqu'à  $0,7 \pm 2 \cdot 10^{-2}$  à 930 MHz et à 2,48 GHz.

Les résultats présentés montrent que peu d'effets sont induits par la chromatogénie, et qu'un seul passage suffit à atteindre le rendement maximum.

Si les propriétés hydrophobes (capacité à bloquer l'eau liquide) des papiers ne sont pas à remettre en cause, leurs propriétés diélectriques n'ont pas été améliorées. Les échanges entre l'air humide et la cellulose n'ont pas été réduits par les greffes. L'amélioration des pertes et des

permittivités relatives réelles des films restent relativement faibles lorsque le papier est greffé par des acides gras.

La Figure 91 présente les résultats obtenus dans le domaine THz à 40% d'humidité et 20°C.

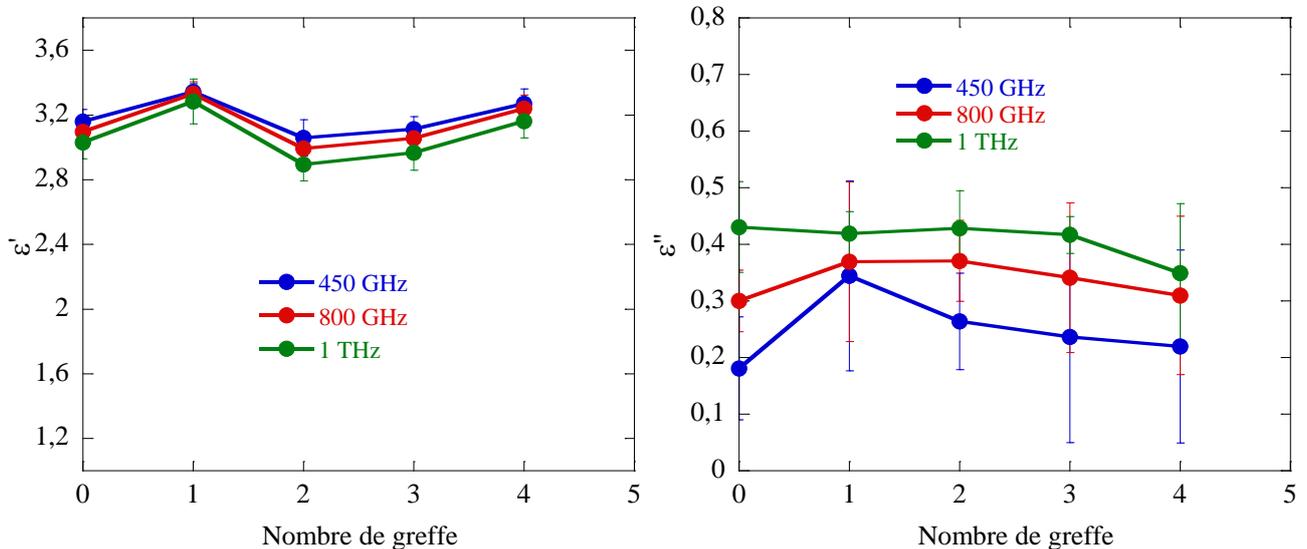


Figure 91. Propriétés diélectriques des films de MFC greffés par chromatogénie en THz à 40 % d'humidité pour différentes fréquences en fonction du nombre de greffe.

La Figure 91 présente, à trois fréquences différentes, l'évolution des propriétés diélectriques du papier greffé, en fonction du taux de greffage. La permittivité relative réelle est représentée à gauche tandis que la permittivité relative imaginaire est représentée à droite.

Globalement la permittivité relative réelle et imaginaire des papiers reste constante en fonction du nombre de greffes et quelle que soit la fréquence.

En conclusion, en THz, la greffe par chromatogénie n'a pas impacté les propriétés diélectriques des papiers. Nous ne sommes pas parvenus à protéger le papier de l'humidité comme nous l'avons fait contre l'eau liquide.

Les résultats de cette étude ont été résumés dans le Tableau 40.

Tableau 40. Compilation des résultats de l'étude des papiers greffés par chromatogénie.

Greffe de C16-C18	Gain sur les pertes	$\Delta\epsilon'$	$\Delta\epsilon''$				Remarque
RF		-0-5%	-10%				Papier hydrophobe
THz		+10%	0%				

La chromatogénie est intéressante car on peut, à faible coût, protéger le papier de l'eau liquide. Sa mise en œuvre est très aisée sur une ligne de production et son coût est faible.

Cependant, aucun effet sur les permittivités relatives du papier buvard n'a été vraiment noté sur les pertes diélectriques, que ce soit en RF (seulement -10%) ou en THz (0%). La

technique de greffe par chromatogénie, bien qu'elle protège le papier de l'eau liquide, ne le protège par des interactions courantes entre papier et eau en phase vapeur dans l'air.

## II.2. Blocage des sites alcools de la molécule de cellulose

La partie 1 visait à **protéger** le papier des interactions avec l'air en intercalant une substance entre les deux protagonistes. L'analyse qui va suivre se focalisera sur des tests d'échantillons dont les sites alcools ont été **bloqués** chimiquement. Des molécules de polystyrène (PS), de groupements benzoïques ou encore de molécules d'isocyanates vont remplacer les liaisons alcools de la cellulose pour empêcher l'eau de créer des liaisons hydrogènes avec le papier.

### II.2.1. Greffe de Polystyrène (PS)

Comme nous l'avons dit, cette partie va viser à bloquer les groupement  $-OH$  de la cellulose des interactions avec les molécules d' $H_2O$ . Pour ce faire nous avons ici, substitué l'atome d'hydrogène des sites alcools par des longues chaînes carbonées sous forme de polymère polystyrène (cf. Figure 92). Nous avons utilisé la méthode chimique de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP). La polymérisation radicalaire par transfert d'atomes est un type de polymérisation radicalaire vivante : les centres actifs de la réaction sont pérennes. La réaction de polymérisation est contrôlée. Cela signifie que l'on peut prédire la masse molaire des chaînes polymériques finales, avec une dispersité (distribution des masses molaires des différentes macromolécules au sein du polymère) proche de un (chaînes de même longueur).

La méthode employée, pour remplacer les sites alcool par des chaînes de PS, comportait deux étapes principales : la synthèse de l'initiateur par modification de la surface de la cellulose à l'aide d'un groupement réactif, puis la polymérisation du styrène à la surface des fibres.

Suivant la réaction présentée par S. Hansson et. al [168] (Figure 92), nous avons synthétisé différents papiers buvards avec un taux de polystyrène variable. Tout d'abord, le papier buvard a été lavé avec divers solvants (éthanol, acétone, tétrahydrofurane (THF)). Ensuite, les liaisons alcools en surface du papier ont été transformées en initiateur ATRP. Pour cela, le buvard a été immergé dans un bain de  $\alpha$ -bromoisobutyryl bromide, de tryéthylamine (TEA) et de THF.

Enfin la polymérisation radicalaire contrôlée a été menée dans une flasque chauffée à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  contenant **styrène**, anisole, éthyle 2-bromoisobutyrate,  $\text{Cu(II)Br}$  (nécessaire dans toute ATRP pour le transfert de chaînes), pentaméthyl-diéthyle-triamine et acide ascorbique. Les échantillons de papier buvard sont restés dans le réacteur de 30 minutes à 4 heures. Ainsi, des buvards sur lesquels a été fonctionnalisé plus ou moins de polystyrène, ont été synthétisés. La technique utilisée permet un dépôt sensiblement focalisé en surface de l'échantillon. La technique ne permet que difficilement d'atteindre l'intérieur du matériau pour fonctionnaliser les sites alcools.

Six papiers buvards, nos échantillons, ont subi ce traitement durant des temps différents : de 30 à 240 minutes (cf. Figure 93). Notons que les échantillons ont acquis des capacités de rigidité assez importantes lors de la réaction. Plus le papier réagit longtemps, plus il devient solide et sa planéité est affectée par le traitement.

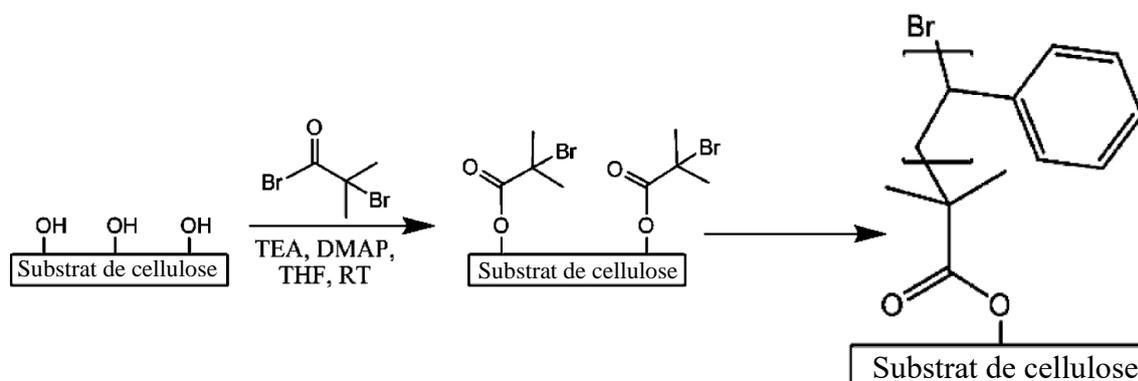


Figure 92. ATRP du styrène sur substrat cellulosique.

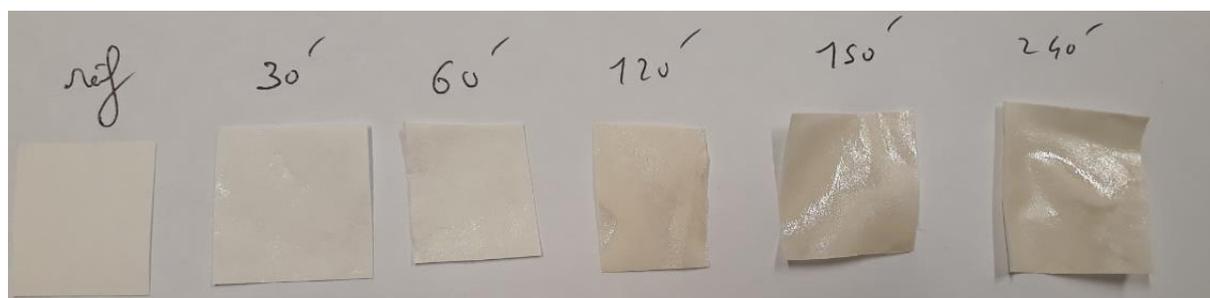


Figure 93. Photos des papiers buvard dans lesquels on a polymérisé du PS durant 30, 60, 120, 150 et 240 minutes.

A la suite de chaque traitement, ils ont été pesés afin de déterminer la masse de polystyrène substitué aux groupements alcools à la surface des fibres (Tableau 41).

Tableau Relation réaction /	Temps de réaction (min) % massique de polystyrène	41. temps de					
		0	30	60	120	150	240
		0	11	25	46	49	54

Pourcentage de polystyrène massique des buvards polymérisés.

Les échantillons obtenus présentent des pourcentages massiques de PS variant de 0 à 54%. On peut remarquer que l'ajout de PS est plus rapide au début qu'à la fin de la réaction car entre 0 et 30 minutes, on a ajouté près de 10% de PS en masse, tandis que dans les dernières 90 minutes seul, 5% de PS a été ajouté.

Afin d'observer comment le papier est « plastifié » par le PS nous avons pris des photos au microscope optique de trois échantillons à trois temps de polymérisation différents (0, 60 et 240 minutes, cf. Figure 94).

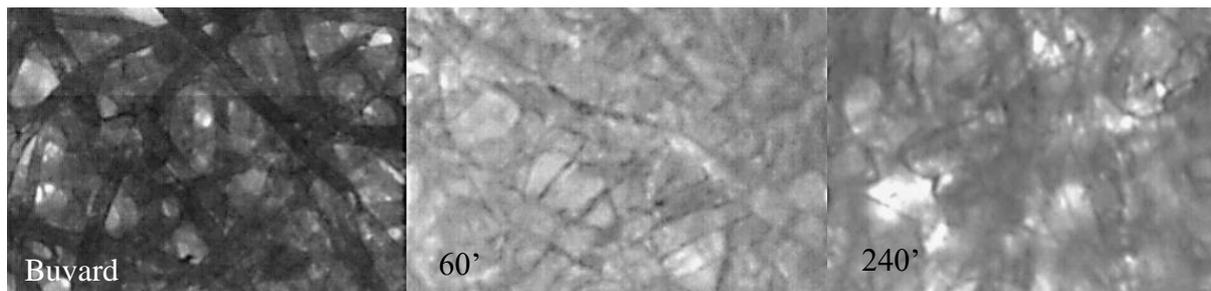


Figure 94. Impact de la polymérisation du polystyrène sur la morphologie du papier au bout de  $t=0$ , 60 et 240 minutes.

Comme on peut l'observer, le papier semble être, petit à petit, recouvert par une couche de plastique. La réaction semble fonctionner puisqu'une couche visible de polymère recouvre les fibres, au départ bien visibles.

Ces échantillons ont ensuite été mesurés en RF. Les résultats des mesures diélectriques obtenus par la méthode des cavités résonantes aux trois fréquences (930 MHz, 2,48 GHz et 5,74 GHz), à 40% d'humidité, et en fonction du temps de réaction de la polymérisation, sont présentés dans la Figure 95.

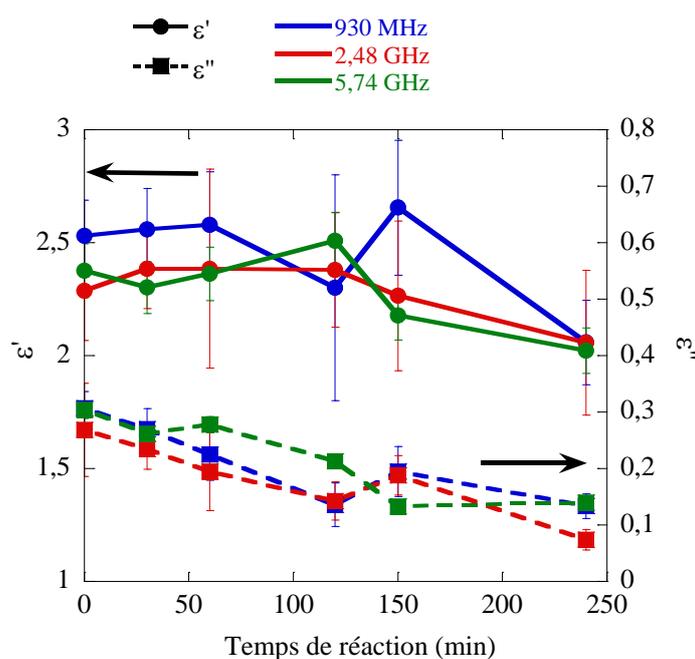


Figure 95. Propriétés diélectriques du buvard + Polystyrène en fonction du temps de réaction à trois fréquences (930 MHz, 2,48 GHz et 5,74 GHz).

La permittivité relative réelle est représentée en traits continus, et la permittivité relative imaginaire est représentée en traits pointillés.

Comme nous pouvons le constater, la permittivité relative réelle diminue faiblement lorsque le temps de réaction augmente (variation < 10%). Pour les trois fréquences, le buvard se comporte de la même manière. On peut noter des erreurs de mesure de quelques points (notamment à 150 min et 930 MHz) mais ces erreurs restent comprises dans les barres d'erreurs et ne sont que des erreurs de mesures. Malgré ces erreurs une tendance se dégage quand même.

La permittivité relative imaginaire est en sensible baisse lorsque le temps de réaction, et donc le taux de PS, augmente. Nous observons en effet des pertes divisées par trois à 2,48 GHz

entre le buvard de référence ( $\epsilon'' = 0,25 \pm 10^{-3}$ ) et le buvard ayant subi quatre heures de réaction ( $\epsilon'' = 0,07 \pm 10^{-3}$ ).

Le PS est un polymère dont la permittivité relative dans le domaine RF, est largement inférieure à celle du papier (A 1 GHz,  $\epsilon' = 2,6$ ,  $\epsilon'' = 10^{-5}$  [169]).

Nous sommes parvenus à réduire les pertes du papier grâce à la polymérisation du PS sur ses sites alcools. Cependant, les résultats précédents ne permettent pas de déterminer si la baisse de permittivité relative imaginaire des papiers est due à la diminution des pertes intrinsèques du papier grâce à l'ajout d'un matériau dont les propriétés diélectriques sont plus fiables ou si elle est due à la diminution de la quantité d'eau absorbée par le papier grâce au **blocage** des fibres par le PS.

Afin de discriminer les contributions respectives du PS et de l'eau aux pertes observées, ces échantillons ont été aussi mesurés à 0% d'humidité. Les pertes mesurées avant et après le séchage (méthodologie définie dans le chapitre 1, partie V.3), ont permis de déterminer la part des pertes qui sont propres au matériau lui-même et à l'eau absorbée par le papier (Figure 96).

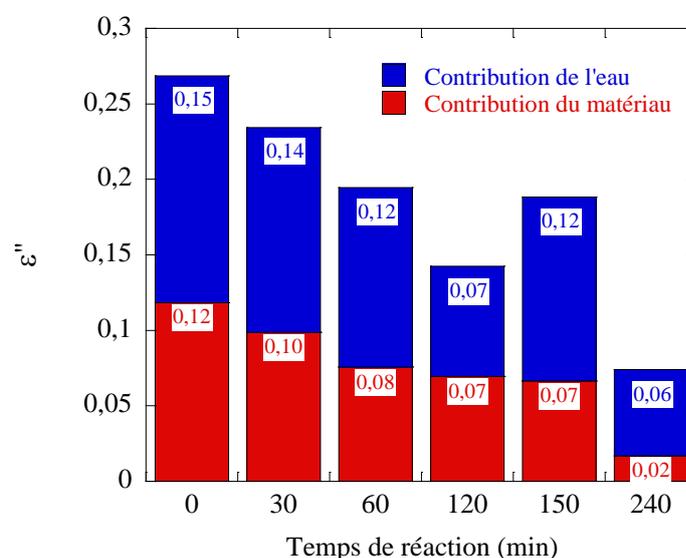


Figure 96. En rouge est représentée la contribution à  $\epsilon''$  du mélange papier/PS en fonction du temps de réaction, en bleu celle de l'eau. Ces mesures comparent les résultats à 0 % et 40% d'humidité à 930 MHz.

La Figure 96 présente, en rouge, la contribution à  $\epsilon''$  du mélange papier/PS en fonction du temps de réaction à 40% et à 0% d'humidité à 930 MHz.

Les pertes totales diminuent (bleu + rouge) et on peut voir que ce phénomène est dû aux deux contributions.

La contribution à  $\epsilon''$  de l'eau (bleu) diminue de 0,15 à 0,06 entre 0 et 240 minutes de réaction. On observe une petite augmentation de la valeur de la contribution de l'eau aux pertes à 150 min de polymérisation. Comme sur la Figure 95, cette erreur est simplement une erreur de mesure en atmosphère humide qui s'est répercutée sur cette étude. Une tendance à la diminution des effets dus à l'eau est toujours parfaitement visible. Le PS a effectivement rempli son rôle de matériau bloquant : les pertes dues à l'eau ont été divisées par trois. Les chaînes de polystyrène qui se développent en surface du papier vont venir substituer les groupements alcools auxquels elles se sont liées, et dans une certaine mesure encombrer stériquement l'accès de l'eau aux autres. Par encombrement stérique (donc **protection** des sites) et **blocage** (ce que nous cherchons plus à faire ici), la quantité d'eau capable d'interagir avec le papier a été réduite.

De même, la contribution à  $\varepsilon''$  du matériau papier/PS (rouge) diminue de  $0,12 \pm 10^{-3}$  à  $0,02 \pm 10^{-3}$ . La permittivité relative imaginaire du papier est divisée par six au bout de 240 minutes. L'ajout de PS a donc aussi permis de diminuer les pertes des papiers par la substitution (en volume) de PS au papier.

Globalement, le buvard de référence, dans une atmosphère humide a vu sa  $\varepsilon''$  divisée par trois grâce au blocage des sites alcools de la cellulose par le PS.

Les résultats obtenus sont similaires à 2,48 GHz et 5,74 GHz et ne sont donc pas présentés. Les conclusions sont identiques.

Nous avons mené le même type d'étude dans le domaine THz. Les échantillons ont été mesurés dans un premier temps à 40 % d'humidité (Figure 97) sur toute la gamme de fréquence THz. Nous ne présentons ici que trois d'entre elles couvrant tout le spectre : 450 GHz, 850 GHz et 1,2 THz.

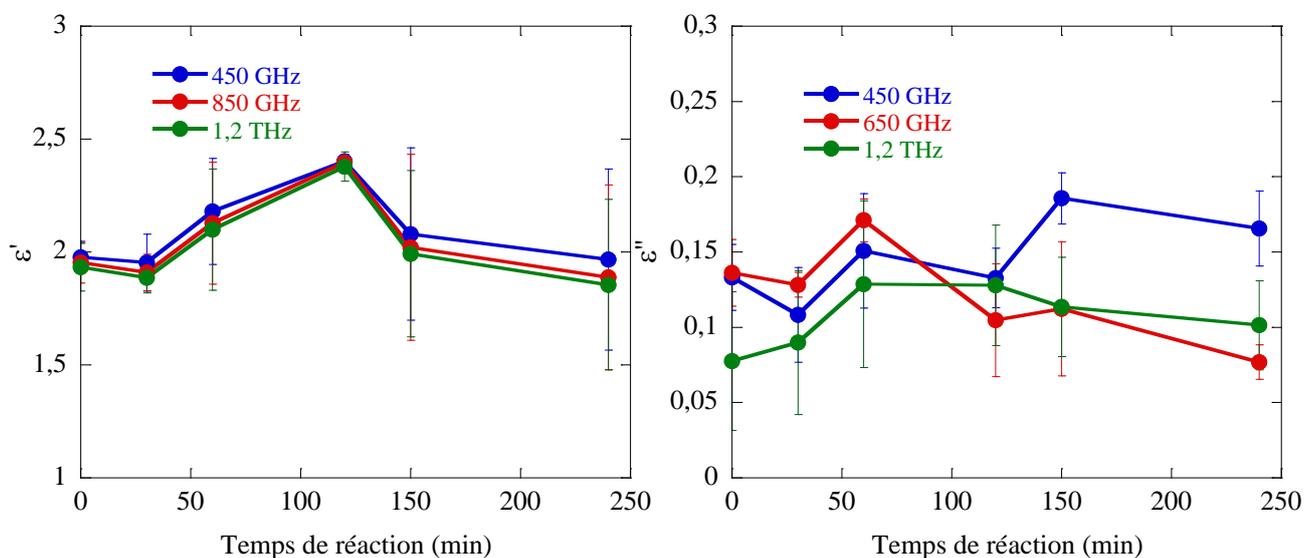


Figure 97. Permittivité diélectrique des buvards avec PS à 40 % d'humidité ambiante et pour différentes fréquences.

L'évolution de la permittivité relative réelle en fonction du temps de réaction est présentée sur le graphique de gauche, tandis que le graphique de droite présente l'évolution de la permittivité relative imaginaire.

Notons que, le polystyrène, à 1 THz présente les propriétés diélectriques suivantes :  $\varepsilon' = 2,5$ ,  $\varepsilon'' = 1,5 \cdot 10^{-2}$  [170].

La permittivité relative réelle des papiers buvard avec polystyrène semble croître avec le temps de réaction. A partir de 150 minutes de réaction la permittivité relative réelle mesurée ne croît plus mais retombe à 2. Ce résultat est incohérent avec ce que nous prévoyions. Si la permittivité relative réelle du PS est de 2,5 [170] alors nous nous attendons à ce que la permittivité relative réelle des papiers continue d'augmenter avec l'accroissement du taux de PS. Cette erreur est certainement due à l'inhomogénéité des épaisseurs des papiers mesurés. En effet, le dépôt de polystyrène n'était pas constant sur toute la surface du papier. La variation d'épaisseur des papiers est donc très importante sur une surface très faible et peut varier entre deux points très proches écartés de quelques millimètres. Sur la Figure 93, on peut parfaitement observer que les échantillons polymérisés sont de plus en plus déformés par le polystyrène ce qui peut être à l'origine des résultats observés sur la Figure 97.

Concernant les  $\epsilon''$ , nous n'observons globalement pas de réelle variation en fonction du temps de réaction. Entre 0 et 240 minutes, à 1,2 THz la permittivité relative imaginaire du buvard a varié de  $\epsilon'' = 0,075 \pm 3.10^{-2}$  à  $\epsilon'' = 0,1 \pm 4.10^{-2}$ . La variation est contenue dans les barres d'erreurs.

En THz, contrairement au RF, il ne semble pas, à priori, que le PS ait eu un effet sur le papier. Pour comprendre l'origine de ces résultats, nous allons étudier l'évolution des contributions à  $\epsilon''$  de l'eau et du matériau à 0 et 40% d'humidité. Cette étude a été effectuée à 1,2 THz (résultats similaires aux autres fréquences) (Figure 98).

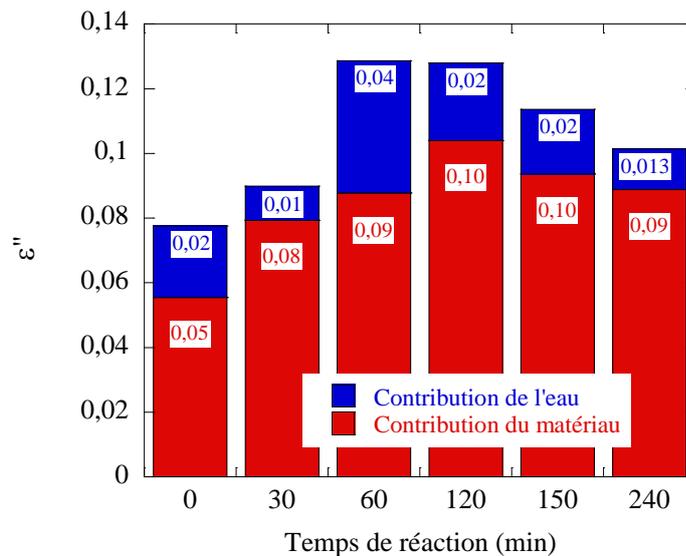


Figure 98. En rouge est représentée la contribution à  $\epsilon''$  du mélange papier/PS en fonction du temps de réaction, en bleu, celle de l'eau. Les mesures comparent les résultats à 0% et 40% d'humidité à 1,2 THz.

La contribution à  $\epsilon''$  de l'eau (en bleu) semble rester plus ou moins constante en fonction du temps de polymérisation ; Elle varie, seulement, en effet de  $0,02 \pm 2.10^{-2}$  à  $0,013 \pm 2.10^{-2}$  au bout de quatre heures de polymérisation.

La contribution à  $\epsilon''$  du matériau a, quant à elle, doublé en 240 minutes.

Globalement, l'histogramme issu des mesures à 0% d'humidité ambiante à 1,2 THz montre, non seulement que les pertes dues à l'eau n'ont pas été diminuées, mais aussi que les pertes intrinsèques du matériau ont été quelque peu augmentées. La permittivité relative imaginaire du PS en THz est relativement faible ( $\epsilon'' = 1,5.10^{-2}$ ). L'augmentation de la contribution aux pertes dues aux matériaux (en rouge) peut être due au remplacement de l'air par du PS. En effet, même si  $\epsilon''$  du PS est faible, elle est toujours supérieure à celle de l'air ( $\epsilon'' = 0$ ).

Cependant, les pertes mesurées sont certainement aussi dues à la diffusion par les chaînes de PS. Les chaînes de polystyrène peuvent avoir un diamètre qui varie entre 1 nm et 1 mm suivant la façon dont la chaîne est étirée. Aux vues de la technique mise en œuvre pour fabriquer nos papiers, les motifs répétitifs sont très certainement repliés sur eux-mêmes. En conséquence le diamètre de la chaîne peut être plutôt important. La Figure 94, montre notamment que les fibres sont noyées dans l'enchevêtrement de chaînes de polymères. Si le diamètre des chaînes de polystyrène est trop grand, alors cela peut entraîner des phénomènes de diffusion que nous ne sommes pas capables de quantifier sans des moyens techniques de mesures de polymères spécifiques (chromatographie d'exclusion stérique).

Les conclusions sont différentes de celles obtenues dans le domaine RF. La polymérisation de PS avait permis de réduire visiblement la contribution de l'eau aux pertes.

Or ici aucune tendance n'est observable. Afin de comprendre pourquoi, nous avons tracé à deux fréquences bien distinctes (300 GHz et 1,2 THz) les contributions aux pertes de l'eau et du matériau en fonction du temps de réaction. (Figure 99)

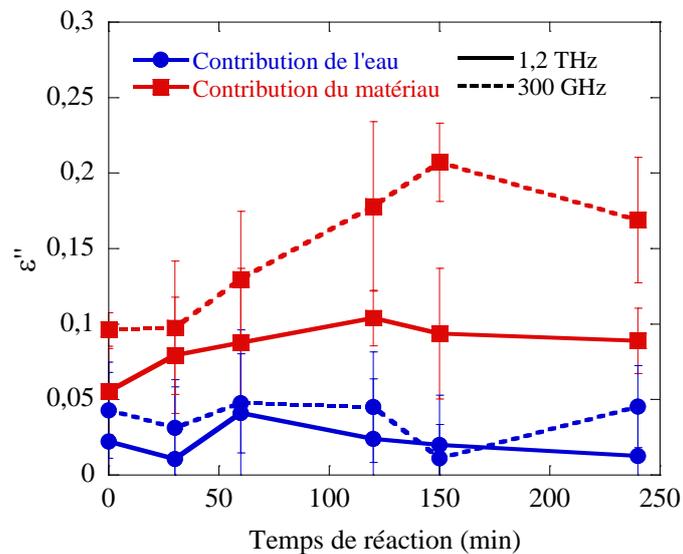


Figure 99. Permittivité relative imaginaire des contributions aux pertes de l'eau et du matériau à 300 GHz et 1,2 THz.

Les résultats à 300 GHz sont tracés en traits discontinus et ceux à 1,2 THz en traits continus.

La contribution du matériau à la permittivité relative imaginaire (en rouge) semble suivre une courbe croissante qui finit par décroître à 240 minutes de réaction (remarque qui ne prend pas en compte des erreurs de mesures dues à l'augmentation de la non planéité de l'échantillon avec le temps de polymérisation). La diffusion est en générale maximale lorsque le matériau est très inhomogène. Lorsque le temps de réaction augmente (augmentation de la quantité de PS), le papier devient un mélange de trois composants en quantité proche (air/cellulose/PS). Plus le taux de PS augmente, plus cette inhomogénéité est accrue (augmentation des pertes par diffusion et donc accroissement de  $\epsilon''$ ). Cependant, lorsque le taux de PS devient trop important, alors le mélange se retrouve composé d'une grande quantité de PS pour des taux d'air et de cellulose plus faibles. Dans ce cas le matériau redevient de plus en plus homogène et  $\epsilon''$  diminue comme sur la Figure 99.

Le fait qu'à 300 GHz et 1,2 THz, deux fréquences bien distinctes, nous observions le même phénomène signifie que nous ne sommes pas capables d'identifier les tailles des chaînes pour lesquelles la diffusion apparaît. L'allure de  $\epsilon''$  de la contribution du matériau indique, sans que nous puissions parfaitement le quantifier, qu'il y a effectivement des effets de diffusion dans les papiers polymérisés et que cette diffusion est maximale à 150 minutes de réaction.

Sur la Figure 98, les pertes dues à la contribution de l'eau ne semblent pas être impactées par l'accroissement de la quantité de PS. En THz les pertes dues à l'eau sont moins importantes qu'en RF. Ici, les pertes engendrées par le matériau, notamment par la diffusion des chaînes de PS, cachent l'information que nous pourrions collecter concernant l'impact du PS sur la protection du papier à l'eau. La variation de la contribution de l'eau aux pertes est contenue dans les barres d'erreurs des mesures. En conclusion, en THz l'impact de la polymérisation de PS sur du papier pour réduire les pertes dues à l'eau n'est pas avéré.

Les résultats de cette étude ont été résumés dans le Tableau 42, ci-après.

Tableau 42. Compilation des résultats de l'étude sur les sites alcools des papiers bloqués par du PS.

Greffage de PS	Gain sur les pertes	$\Delta\epsilon'$	$\Delta\epsilon''$				Remarque
RF		- 0-15%	- 0-70%				Perte souplesse papier
THz		0%	0%				

En conclusion, polymériser du polystyrène dans un matériau cellulosique semble avoir eu un effet notable en RF. Les pertes ont été réduites de 70%.

Cependant, les mêmes échantillons en THz n'ont révélé aucune véritable amélioration des propriétés du matériau, ni une réduction de la quantité d'eau absorbée par le matériau. Les pertes, induites par vraisemblablement, la diffusion des fibres de PE, ont caché l'information sur la diminution des pertes dues à l'humidité.

De plus, les très bons résultats en RF sont facilement mitigés par la très faible recyclabilité, le coût plutôt élevé, la difficulté de mise en œuvre de cette méthode et l'augmentation de la rigidité d'un matériau intéressant pour sa souplesse.

Des perspectives pour cette étude seraient :

- D'effectuer la polymérisation dans la masse du papier. En effet, pour l'instant la plupart des chaînes se sont développées en surface. Ainsi, si certains sites en surface de l'échantillon ont pu être protégés, ceux situés au cœur du matériau restent disponibles pour échanger de l'eau avec l'air ambiant. La teneur en eau du papier est certes abaissée, mais pas minimisée,
- de faire croître un polymère biodégradable et biosourcé comme le polyacide lactique. En effet, le PS est écologiquement déplorable (1000 ans de durée de vie...),
- de déterminer les diamètres des chaînes de PS greffées par chromatographie par exclusion stérique, afin de quantifier l'origine des pertes du fait de la diffusion dans ces papiers.

### II.2.2. Greffage d'acide benzoïque

Le greffage de chaîne de polystyrène a cependant montré de bon résultats en RF. Sur ce modèle, nous avons tenté de **bloquer** les sites alcools de la cellulose par d'autres moyens : acides benzoïques. Dans ce but, nous avons développé une nouvelle technique de greffage. Cette technique, de greffage gazeux, permet de substituer, toujours, aux groupements alcools du papier, des groupements d'acide benzoïque (Figure 100).

Dans cette technique de greffage, dont le schéma de principe est décrit sur la Figure 101, le papier buvard de référence est placé dans le cylindre chauffant. Celui-ci tourne à vitesse constante, tandis que le gaz extrait du réacteur imprègne le papier. Il est conservé dans le cylindre chauffé durant des temps variables, dépendant du taux de greffage souhaité. Le buvard a ainsi été greffé durant 15 minutes, 30 minutes, une heure et deux heures à 150°C avec un débit de 10 L/min.

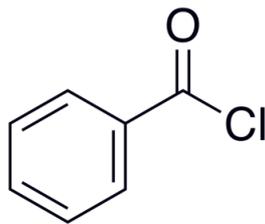


Figure 100. Molécule de chlorure d'acide benzoïque.

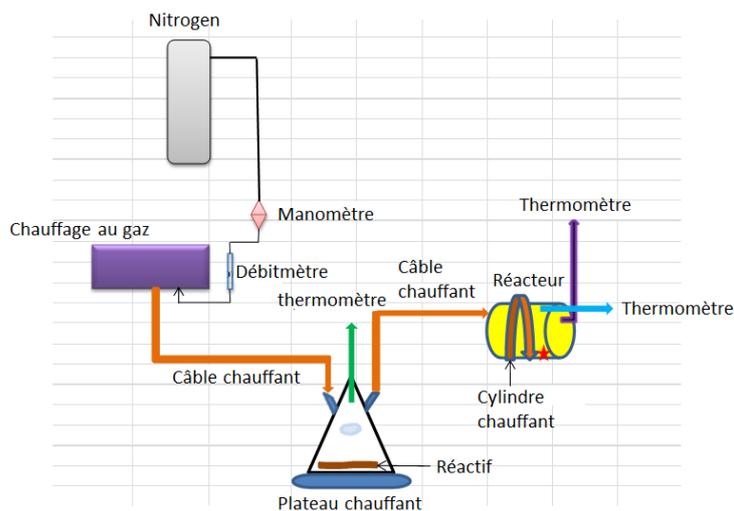


Figure 101. Technique de greffage d'acide benzoïque sur papier, développée au CTP.

On observe un effet de vieillissement sur les échantillons par une analyse visuelle du greffage. Nous n'avons pas pu quantifier le taux de greffage exact d'acide benzoïque dans nos échantillons.

La Figure 102 présente les permittivités réelles (gauche) et imaginaires (droite) mesurées à 40 % d'humidité dans une pièce contrôlée en température (20°C) à 930 MHz, 2,48 GHz et 5,74 GHz.

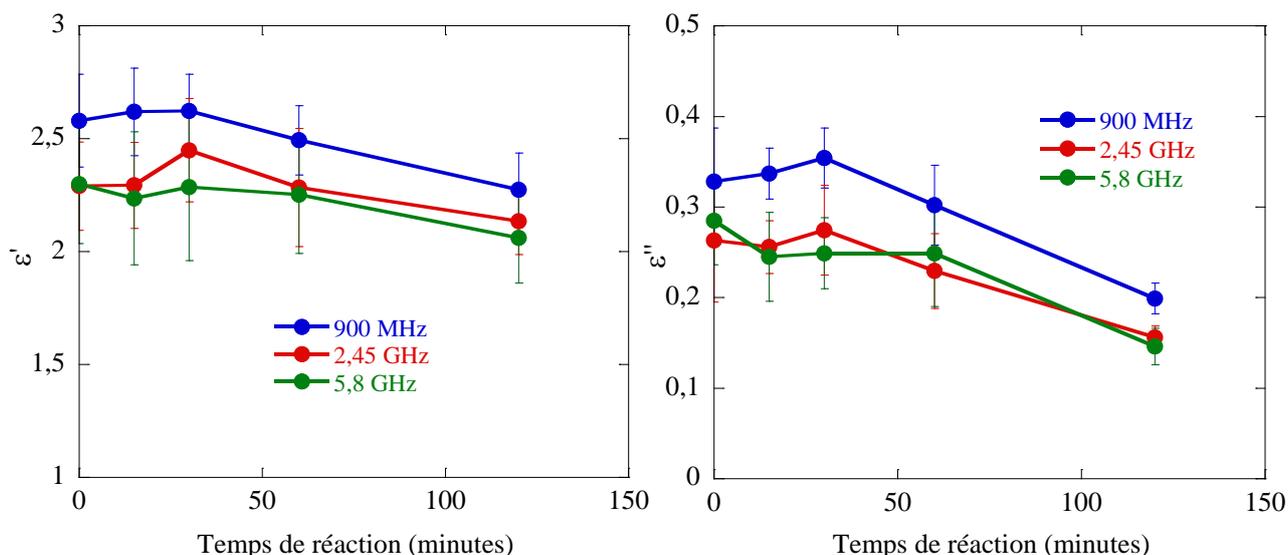


Figure 102. Propriétés diélectriques des papiers buvards greffés par de l'acide benzoïque à 930 MHz, 2,48 GHz et 5,74 GHz.

La permittivité relative réelle et imaginaire des papiers décroît globalement en fonction du temps de greffage.

Plus précisément, à toutes les fréquences, les mesures montrent peu de variation entre zéro et 30 minutes de greffage. Cependant, à partir d'une heure, des variations notables sont visibles. Pour les trois fréquences ciblées, les pertes diélectriques des papiers, au bout de deux heures, ont globalement été divisées par deux. On passe, à 930 MHz, d'une permittivité relative imaginaire de  $0,32 \pm 6.10^{-2}$  à une valeur de  $0,22 \pm 2.10^{-2}$ , et ceci, qui plus est en atmosphère humide. Nous pouvons donc supposer que, conformément à nos attentes, plus le temps de greffage est long, plus de sites alcools ont été substitués.

Afin de mesurer l'effet de ce greffage sur les pertes matériaux et les pertes dues à l'eau, nous avons effectué comme précédemment des mesures en conditions sèches. Les papiers ont été séchés pendant deux heures à  $105^{\circ}\text{C}$  suivant la méthode décrite dans le chapitre 1, partie V.3, puis mesurés aux mêmes fréquences que précédemment. La Figure 103 présente les histogrammes des pertes à 930 MHz (résultats similaires à 2,48 et 5,74 GHz).

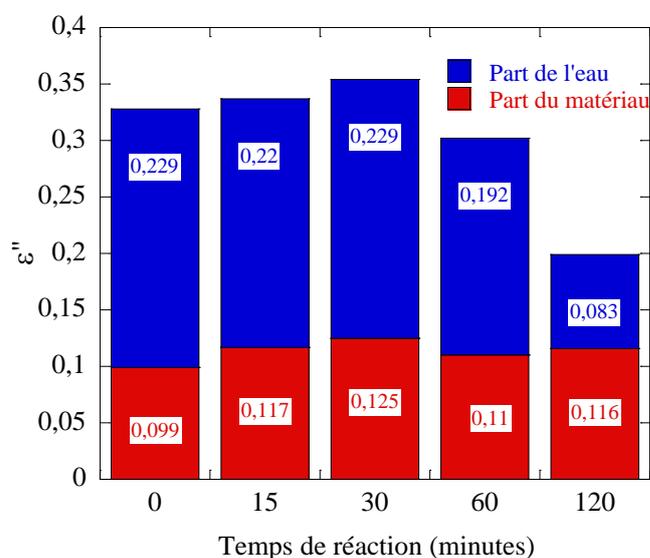


Figure 103. En rouge est représentée la contribution à  $\epsilon''$  du mélange papier /acide benzoïque en fonction du temps de réaction, en bleu celle de l'eau. Les mesures comparent les résultats à 0 % et 40% d'humidité à 930 MHz.

En rouge sont présentées les pertes imputables au matériau mesuré à 0% d'humidité et, en bleu les pertes imputables à l'eau par différence des mesures à 40% et à 0% d'humidité.

Les pertes imputables au matériau (rouge) ne varient pas en fonction du temps de greffage. Par ailleurs, à partir d'une heure de greffage, une diminution notable des pertes dues à l'eau (bleu) est visible. A 930 MHz, les pertes imputables à l'absorption d'eau liée par les buvards greffés deux heures, ont été divisées par 2,5 après avoir été traités pendant 120 minutes.

En conséquence, il semble, que seules les pertes dues à l'eau ont été impactées par la greffe d'acide benzoïque. Cette greffe a donc permis de réduire les pertes dues à l'eau de 60%.

Les échantillons précédents ont été, de même, mesurés par THz-TDS à 40% d'humidité et à  $20^{\circ}\text{C}$ . Les variations des propriétés diélectriques des buvards greffés en fonction du temps, à différentes fréquences (450 GHz, , 850 GHz et 1THz) sont présentés sur la Figure 104.

La permittivité relative réelle des papiers buvards greffés, quelle que soit la fréquence étudiée, décroît. On peut, comme en RF, observer que la courbe commence à décrocher à partir d'une demi-heure de greffage. A 0 minute,  $\epsilon' = 2 \pm 2.10^{-1}$ , à 30 minutes  $\epsilon' = 2 \pm 2.10^{-1}$  et enfin à 120 minutes  $\epsilon' = 1,8 \pm 3.10^{-1}$  à 450, 850 et 1THz.

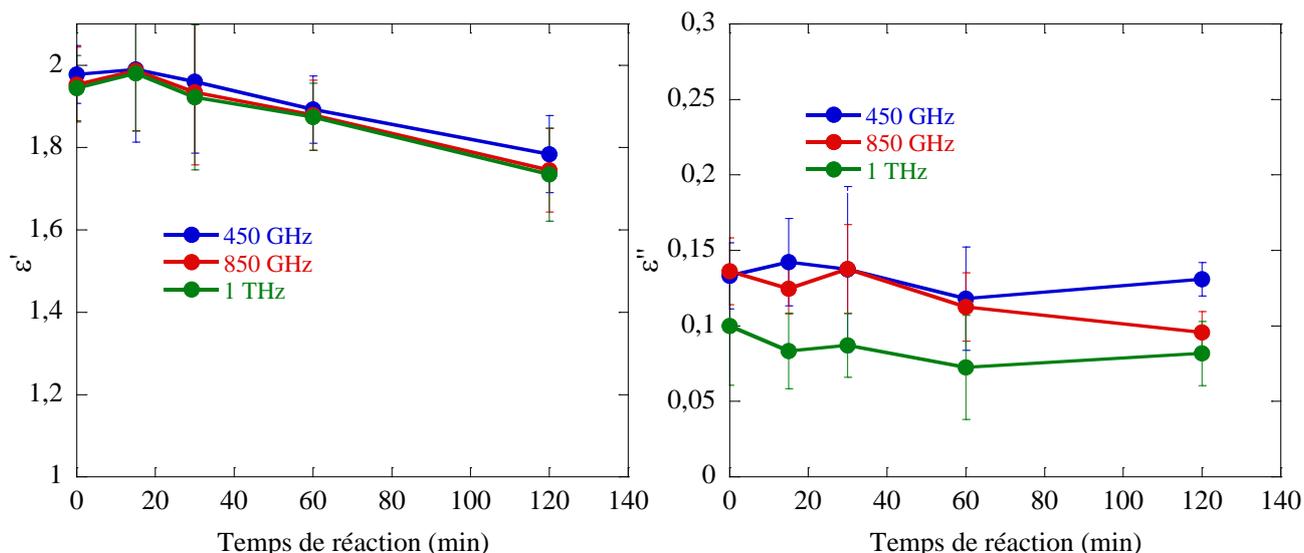


Figure 104. Propriétés diélectriques des papiers buvard greffés en fonction du temps à différentes fréquences à 40% d'humidité.

Concernant  $\epsilon''$ , la courbe montre très peu de variation en fonction du temps. Les pertes diélectriques du papier buvard ne semblent pas, généralement, avoir été impactées par le greffage. En moyenne,  $\epsilon'' = 0,125 \pm 5.10^{-2}$ .

Dans le but de mener une analyse similaire à celle effectuée en RF, nous avons mesuré les papiers greffés dans un environnement sec. La Figure 105 montre ainsi les contributions aux pertes du matériau lui-même et de l'eau.

La Figure 105 présente en rouge la contribution du matériau aux pertes globales et en bleu la contribution de l'eau. Comme on peut l'observer les pertes dues au matériau sont relativement constantes et varient peu en fonction du temps de réaction ( $\epsilon''_{\text{matériau}} = 0,119$  à  $t = 0$  minutes et  $\epsilon''_{\text{matériau}} = 0,115$  à  $t = 120$  minutes). Visiblement la contribution de l'eau aux pertes est bien plus faible que celle des matériaux. A 120 minutes, par exemple, la contribution de l'eau aux pertes est 10 fois plus faible que celle du matériau.

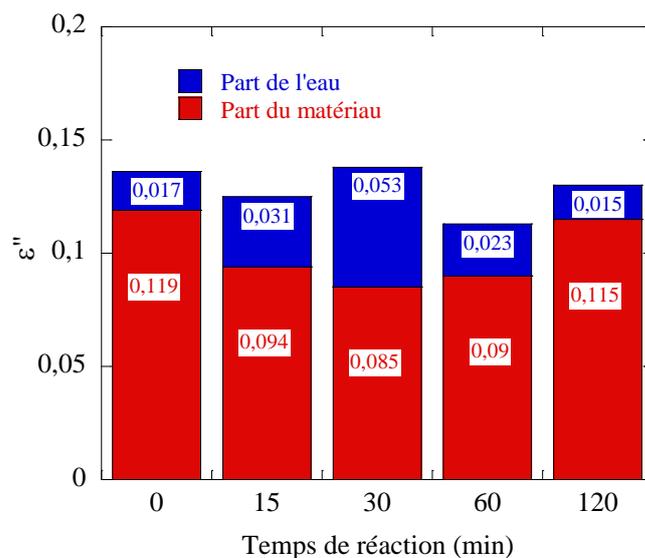


Figure 105. En rouge est représentée la contribution à  $\epsilon''$  du mélange papier /acide benzoïque en fonction du temps de réaction, en bleu celle de l'eau. Les mesures comparent les résultats à 0% et 40% d'humidité à 850 GHz.

En THz, les pertes dues à l'eau sont largement inférieures à celles dues au matériau. Il est donc difficile d'en quantifier précisément l'impact.

Pour visualiser l'importance des contributions de l'eau et du matériau aux pertes nous avons tracé, sur la Figure 106, ces contributions à la permittivité relative imaginaire en fonction du temps de réaction avec les barres d'erreurs des mesures à 850 GHz.

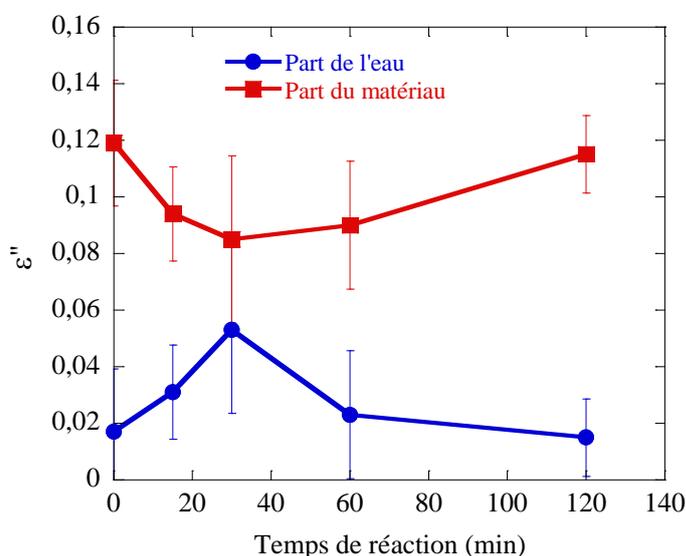


Figure 106. Permittivité relative imaginaire des contributions de l'eau et du matériau en fonction du temps de réaction à 850 GHz.

Comme on peut le constater la contribution aux pertes dues à l'eau sont globalement entre deux et six fois plus faibles que celles dues au matériaux ( $\epsilon''_{\text{matériau } 30 \text{ min}} = 0,082 \pm 4.10^{-2}$ ,  $\epsilon''_{\text{eau } 30 \text{ min}} = 0,05 \pm 4.10^{-2}$ ,  $\epsilon''_{\text{matériau } 120 \text{ min}} = 0,12 \pm 4.10^{-2}$ ,  $\epsilon''_{\text{eau } 120 \text{ min}} = 0,02 \pm 2.10^{-2}$ ). Les barres d'erreur de la contribution de l'eau sont bien trop grandes pour évaluer correctement la contribution de l'eau en THz. L'effet de l'eau est noyé dans les erreurs de mesures.

En conclusion, les résultats de l'étude du greffage d'acide benzoïque en THz ne sont pas concluants. Les trop grandes variations des mesures et la trop faible contribution de l'eau aux pertes en THz empêchent d'observer l'impact précis de la greffe sur le papier.

Les résultats de cette étude ont été résumés dans le Tableau 43.

Tableau 43. Compilation des résultats de l'étude sur les sites alcools des papiers bloqués par des acides benzoïques.

Grefe d'acides benzoïques	Gain sur les pertes	$\Delta\epsilon'$	$\Delta\epsilon''$				Remarque
RF		- 0-10%	- 0-60%				Papier hydrophobe
THz		- 0-20%	0%				

En conclusion, si les résultats en RF montrent une certaine diminution des pertes, ceux en THz ne présentent aucun changement de propriétés diélectriques des papiers. Le faible impact de l'eau sur les pertes en THz nous empêche d'évaluer précisément comment le papier

a réagi à la greffe et comment les pertes ont été changées. La facilité de transplantation de cette méthode à l'industrie papetière en fait une technique très intéressante pour bloquer les sites alcools de la cellulose à moindre coût, et avec une assez bonne recyclabilité.

### II.2.3. Greffe d'isocyanates

Afin de chercher à bloquer l'accès de l'eau aux  $-OH$  de la cellulose, des échantillons dans lesquels a été fonctionnalisée, sur les sites alcools des chaînes de cellulose, une molécule d'octadécylisocyanate (Figure 107) ont été synthétisées.

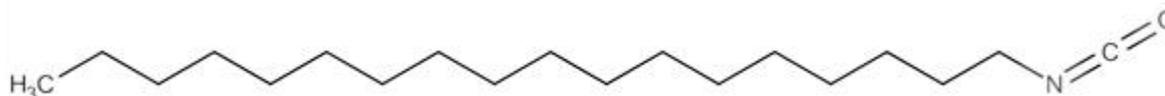


Figure 107. Molécule d'octadécylisocyanate.

Cette molécule a été fixée sur les sites alcools des microfibrilles de cellulose par la technique suivante :

- Traitement préalable à la fonctionnalisation : L'échantillon de papier buvard (5 g) est conservé, immergé dans l'acétone pendant 24 h afin que les molécules du solvant viennent remplacer celles d'eau dans la matrice cellulosique.
- Fonctionnalisation en condition dioxyde de carbone supercritique : L'échantillon traité est ensuite inséré dans un réacteur autoclave de 250 ml en présence d'un volume d'octadécylisocyanate (5mL). Le réacteur est fermé puis chargé en  $CO_2$  liquide à l'aide d'une pompe. La pression est augmentée à 70 bar, puis le réacteur est chauffé jusqu'à obtenir les conditions suivantes d'exploitation en  $CO_2$  supercritique : 300 bar et  $100^\circ C$ . Après 1 h de traitement, le chauffage est arrêté. La pression est cassée afin de laisser l'atmosphère revenir à l'ambiante. L'échantillon est alors retiré du réacteur.
- Caractérisation de l'échantillon traité selon le procédé de l'invention : en fin de traitement, aucune déformation du substrat traité n'est observée. Une goutte d'eau déposée en surface d'un buvard traité reste en forme et déperle. Par opposition, une même goutte d'eau déposée sur un échantillon de buvard non traité est absorbée immédiatement après son dépôt.

A partir du buvard de référence, quatre échantillons ont été fabriqués. Tous ont subi une à quatre fois le traitement décrit ci-dessus afin de fonctionnaliser un nombre croissant de sites  $-OH$ .

Les résultats des mesures en RF à 40 % d'humidité et  $20^\circ C$ , sont présentés sur la Figure 108. La permittivité relative réelle est représentée en traits continus et les pertes diélectriques ( $\epsilon''$ ) en traits discontinus. Aucune variation, que ce soit sur la permittivité relative réelle ou imaginaire, n'est observée. La permittivité relative réelle et imaginaire des papiers ne varie pas avec le nombre de traitement isocyanate.

De la même manière, les mesures des matériaux précédents ont été effectuées par THz-TDS à 40% d'humidité. Les résultats des mesures sont présentés sur la Figure 109 : les traits continus et les traits discontinus présentent respectivement la permittivité relative réelle et imaginaire des buvards ayant subi un à cinq traitements isocyanate.

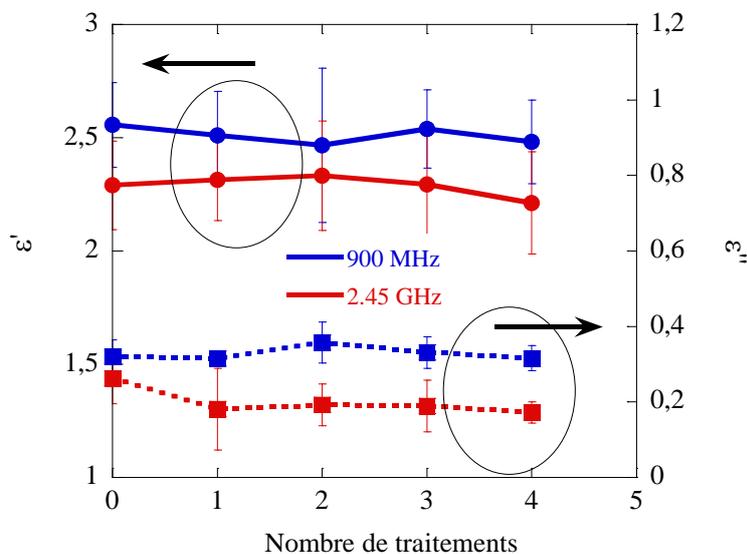


Figure 108. Propriétés diélectriques du buvard ayant subi un nombre variable de traitements isocyanate à 40 % d'humidité à 930 MHz (en bleu) et à 2,48 GHz (en rouge).

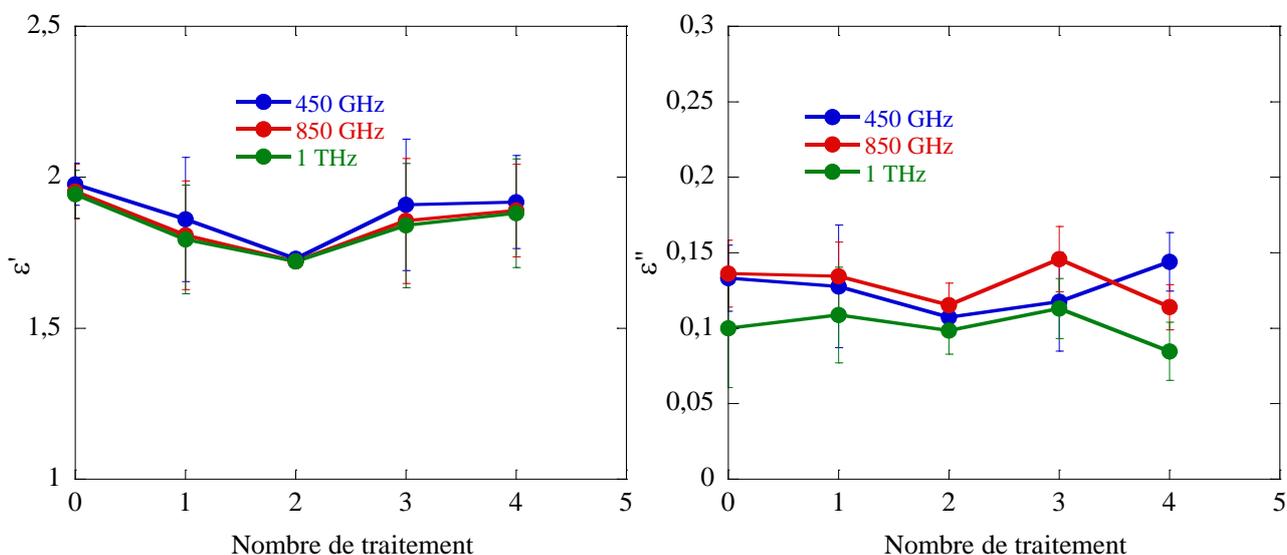


Figure 109. Propriétés diélectriques du buvard ayant subi un nombre variable de traitement isocyanate à 40 % d'humidité à trois fréquences (450 GHz, 850 GHz et 1,2 THz).

La permittivité relative réelle et la permittivité relative imaginaire sont globalement inchangées lorsque la quantité d'isocyanate ajoutée augmente. De même qu'en RF le greffage d'isocyanate n'a aucun effet sur les propriétés diélectriques des papiers.

Les résultats en RF et THz sont compilés dans le Tableau 44.

Tableau 44. Compilation des résultats de l'étude des sites alcools des fibres de papier bloquées par des isocyanates.

Greffe d'isocyanates	Gain sur les pertes	$\Delta\epsilon'$	$\Delta\epsilon''$				Remarque
RF		0%	- 0-15%				Papier hydrophobe
THz		0%	- 0-10%				

La méthode employée permet de protéger le papier de l'eau liquide. Cependant, aux vues des résultats des mesures, le traitement isocyanate n'a eu aucun effet dans ces deux domaines de fréquence (RF et THz). A priori, cette technique ne permet pas de bloquer les sites alcools des fibres de cellulose aussi bien que nous l'escomptions. Soit que la technique n'a fonctionné que partiellement en surface et non dans la masse du papier, soit que le traitement a échoué

### III. Amélioration des propriétés intrinsèques du papier

Nous avons étudié les divers moyens permettant de protéger le papier des interactions avec l'air humide (huiles, paraffine, greffe de C16, C18, etc...), ou de bloquer les sites alcools de la cellulose pour empêcher les liaisons hydrogènes ( $-OH/-H_2O$ ) de se former (PS, isocyanate, etc...). Ces diverses techniques ont montré que certaines de ces méthodes pouvaient être très intéressantes afin de réduire les pertes des papiers induites par l'eau.

Nous ne nous intéressons, ici, qu'à l'amélioration des propriétés intrinsèques du papier. La partie qui va suivre ne se focalise donc plus sur les interactions eau/cellulose. La plupart des mesures (dans la limite des possibilités) se feront donc en atmosphère sèche.

Pour travailler sur les pertes des papiers, nous allons aborder le problème sous deux angles :

- L'ajout de fibres issues d'autres sources (polyéthylène et verre) pour améliorer les propriétés globales du matériau, tout en conservant ses caractéristiques physiques,
- la réticulation des fibres de cellulose afin d'observer l'impact de l'augmentation des liaisons inter-fibres.

#### III.1. Ajout de fibres synthétiques de polyéthylène

Nous avons voulu remplacer les fibres de cellulose par des fibres d'une origine différente. Trois papiers ont ainsi été analysés en RF et THz. Un papier composé à 100% de fibres Sodra (cellulose), un papier composé à 20% de fibres de PE et à 80% de fibres Sodra et enfin un papier avec 40% de PE et 60% de fibres de Sodra.

Les fibres de résineux (fabriqués par Sodra) ont une longueur approximative de 2 mm et un diamètre proche de 40 micromètres. Cette cellulose a été mélangée à 20% et 40% de fibres de polyéthylène haute densité (HDPE). Ce polyéthylène (E 400) est un polymère très branché (les fibres de PE sont ramifiées comme des arbustes) possédant des fibres de 1 mm de diamètre pour quelques dizaines de micromètres de diamètre. Ces fibres sont fabriquées par Schwarzwald Textil.

Les échantillons ont été mesurés à 40% d'humidité dans une pièce contrôlée à 20°C. Les échantillons n'ont pas été séchés car la température de fusion des fibres de polyéthylène est de 132°C. Un assèchement du papier même à 90°C aurait suffi à dégrader le matériau étudié. Les fibres de PE auraient fondu et auraient formé une masse solide.

Les résultats des mesures effectuées à l'aide des cavités résonantes à 930 MHz (bleu) et 2,48 GHz (rouge), sont présentés sur la Figure 110 en fonction du pourcentage massique de fibres de HDPE.

Concernant la permittivité relative réelle on peut observer une faible diminution de celle-ci lorsque l'on ajoute des fibres de PE au mélange ( $\epsilon'_{0\%} = 2,4 \pm 10^{-3}$ ,  $\epsilon'_{40\%} = 2,2 \pm 10^{-3}$  à 930 MHz, soit une diminution de 10%).

La permittivité relative imaginaire des papiers, quant à elle, est significativement réduite par l'ajout de PE. En effet, le matériau, composé à 100% de fibres de résineux, présente une permittivité relative imaginaire de  $0,32 \pm 10^{-4}$  qui baisse à  $0,24 \pm 2 \cdot 10^{-3}$  lorsqu'on ajoute 20% de PE et à  $0,18 \pm 10^{-4}$  lorsque ce pourcentage est augmenté à 40%. A 2,48 GHz, le phénomène est similaire pour des permittivités relatives imaginaires augmentées de 0,1 quel que soit le pourcentage de PE.

Le mélange des deux types de fibre a permis de réduire les pertes du matériau total de près de 30% en RF.

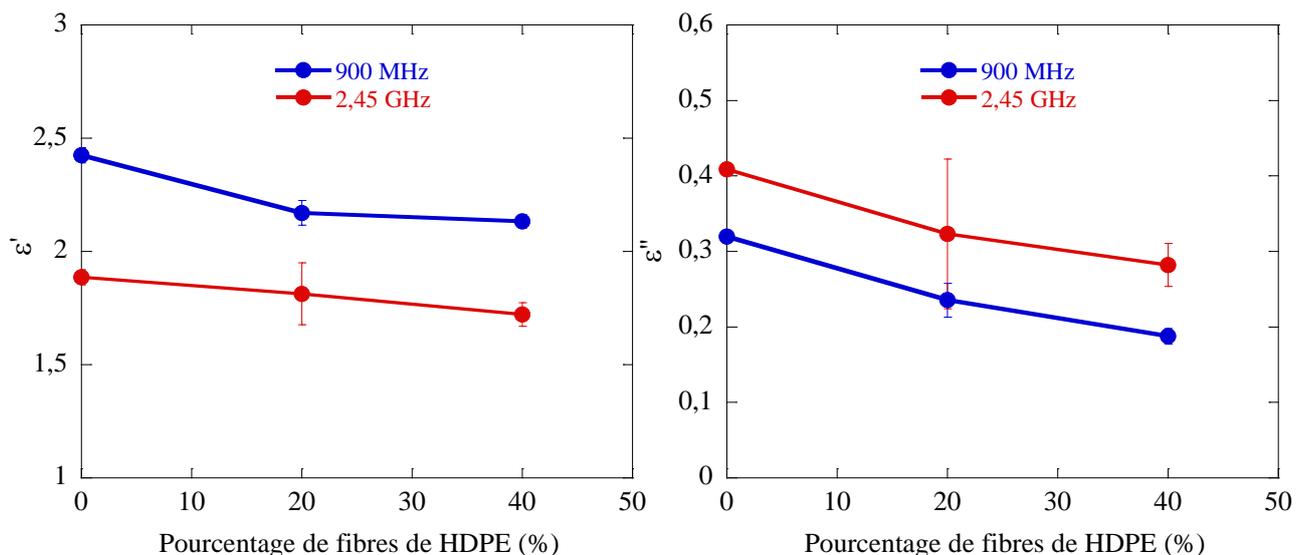


Figure 110. Propriétés diélectriques des papiers composés par des fibres Sodra et de PE à 930 MHz et 2,48 GHz.

En THz les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions (20°C, 40% d'humidité). Elles sont représentées dans la Figure 111 ci-dessous. Les propriétés diélectriques des papiers en fonction de la quantité de PE sont présentées à trois fréquences différentes dans le domaine THz (450 GHz, 850 GHz et 1,2 THz).

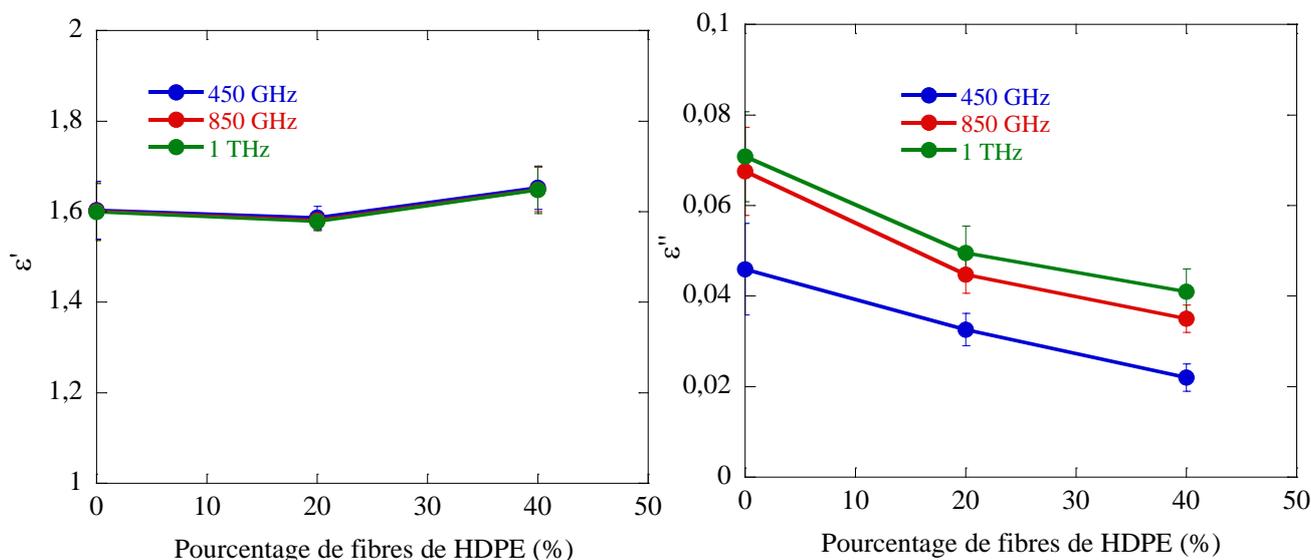


Figure 111. Propriétés diélectriques des papiers composés par des fibres Sodra et de PE entre 0,2 et 1,5 THz.

La permittivité relative réelle des échantillons augmente très légèrement en fonction du pourcentage massique de HDPE ( $\epsilon'_{\text{buvard}} = 1,6 \pm 10^{-3}$ ,  $\epsilon'_{\text{buvard} + 40\% \text{ HDPE}} = 1,68 \pm 10^{-3}$ ). Lorsque l'on ajoute du HDPE au Sodra, aucune réelle tendance ne se dégage des résultats sur la permittivité relative réelle.

La permittivité relative imaginaire, cependant, présente une tendance à la décroissance lorsque le taux de HDPE augmente. Par exemple, à 450 GHz, on passe d'une permittivité relative imaginaire de  $0,045 \pm 4 \cdot 10^{-3}$  à  $0,022 \pm 2 \cdot 10^{-3}$  pour seulement 40% d'HDPE. Donc avec seulement 40% de fibres de polyéthylène, on a été capable de diviser les pertes par deux.

Remplacer les fibres de cellulose par des fibres de HDPE semble avoir permis de réduire les pertes sans avoir d'impact drastique sur la permittivité relative réelle.

Le polyéthylène possède, en THz, une permittivité proche de 1,95 et une permittivité relative imaginaire proche de  $2 \cdot 10^{-3}$  (mesurée par THz TDS sur une pastille de polyéthylène au laboratoire).

D'après le fabricant, les papiers résultants de l'ajout de fibres de polyéthylène sont des papiers dans lesquels on a remplacé les fibres de Sodra par les fibres de polyéthylène, sans changer le volume du matériau, ni le ratio air/fibres. Ainsi, lorsqu'on remplace un matériau avec de fortes pertes, par un matériau dont les pertes sont quasiment nulles, le résultat observé sur  $\epsilon''$  est cohérent. D'autant plus que les fibres de PE ne sont pas aussi impactées par l'eau que les fibres naturelles car le PE n'absorbe pas autant d'eau que la cellulose.

Nous n'avons pas pu mesurer les papiers dans une atmosphère sèche à cause de la température de fusion du HDPE ( $T_{\text{fusion}} = 132 \text{ °C}$ ). Afin de quantifier plus précisément l'impact de ces fibres de HDPE sur les pertes il faudrait appliquer les modèles de milieu effectif au mélange air/cellulose/PE et **eau**. Cependant, les modèles à quatre composants sont plus compliqués à étudier. De plus, nous ne connaissons pas les propriétés diélectriques de la cellulose Sodra. Pour l'extraire il faudrait, comme pour le buvard, mesurer des papiers fabriqués avec des taux variables de cellulose Sodra par calandrage et remonter à ses propriétés intrinsèques en appliquant LR  $k=1$ , ce qui n'a pas pu être fait dans le cadre de cette étude.

Pour toute ces raisons nous nous limiterons à cette qualitative des papiers avec des fibres de HDPE.

Nous avons résumé les résultats de cette étude dans le Tableau 45.

Tableau 45. Compilation des résultats de l'étude des papiers composés de fibres de cellulose et de fibres de HDPE.

Ajout de fibres de PE	Gain sur les pertes	$\Delta\epsilon'$	$\Delta\epsilon''$				Remarque
RF		- 0-10%	- 15-30%				HDPE issu industrie pétrolière
THz		+ 0-5%	- 15-30%				

En RF et THz, mélanger des fibres de cellulose avec des fibres de HDPE n'a que très peu impacté la permittivité relative réelle du matériau (-10% en RF et + 5 % en THz). Cependant, dans les deux domaines de fréquence, ce mélange a permis de réduire notablement les pertes de l'ordre de 30%.

En conclusion, la substitution des fibres de cellulose par d'autres fibres dans les deux domaines fréquentiels d'étude, semble être une solution viable permettant de réduire les pertes du papier. Notons cependant que les fibres de HDPE sont en grande partie issues de l'industrie pétrolière et peuvent poser un problème de recyclabilité. Notons aussi que les résultats ont été mesurés en atmosphère humide. Ainsi les pertes évaluées par les mesures RF et THz sont entachées de l'impact de l'humidité.

L'eau, à priori, pourrait avoir deux effets sur nos conclusions :

-soit les pertes mesurées dues à l'eau sont les mêmes qu'il y ait 0 ou 40% de fibres d'HDPE et dans ce cas les conclusions sont identiques,

-soit les pertes mesurées dues à l'eau sont diminuées lors de l'ajout de fibres d'HDPE, car à priori, moins absorbantes que les fibres cellulosiques (car le polyéthylène ne présente pas de liaisons alcool). Dans ce cas les conclusions de cette étude seront quelque peu différentes car la diminution des pertes mesurées des papiers serait en réalité due à l'effet combiné des pertes plus faibles apportées par le matériaux HDPE intrinsèquement et celui des pertes diminuées par le fait que moins d'eau est absorbé par le papier lorsqu'on augmente le taux de plastique.

### III.2. Ajout de fibres de verre

Nous avons étudié des papiers fabriqués à base de fibres de verre et de fibres de cellulose. Trois types de fibres ont permis de fabriquer ces échantillons :

- fibres de cenibra (eucalyptus),
- fibres de coton,
- fibres de verre.

Les fibres de verre sont des fibres fabriquées à partir de verre de type C (62-69% SiO<sub>2</sub>, 3-6 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4-6% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-6% CaO, 2-4% MgO, 11-16% Na<sub>2</sub>O, ...)

Ainsi, trois échantillons ont été testés pour observer l'impact de l'ajout des fibres de verre dans un papier. Le premier échantillon est un papier issu d'un mélange, en masse, de fibres végétales (50% cenibra, 50% coton). Le second est un mélange de chacune des fibres présentées ci-dessus (35% cenibra, 35% coton, 30% verre). Le dernier est un échantillon 100% fibres de verre que nous avons présenté dans le chapitre 1, partie VIII.

Les mesures RF dans une atmosphère sèche et à 20°C sont données sur la Figure 112. Aux deux fréquences principalement étudiées (930 MHz, bleu et 2,48 GHz, rouge), nous présentons l'évolution des propriétés diélectriques des papiers en fonction du pourcentage de fibres de verre.

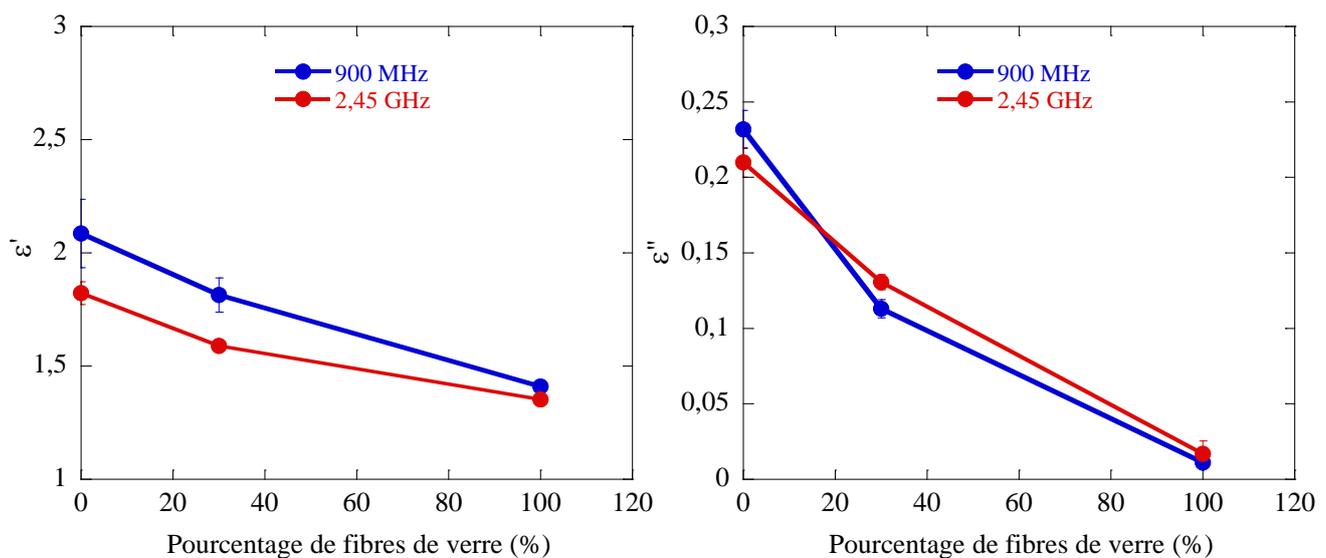


Figure 112. Propriétés diélectriques des papiers avec un taux variable de fibres de verre à 930 MHz (bleu) et 2,48 GHz (rouge).

Les mesures montrent, pour les deux fréquences étudiées, une diminution de la permittivité relative réelle et imaginaire de l'échantillon lorsque le pourcentage de fibres de verre augmente. A 930 MHz le papier buvard présente une permittivité relative réelle de  $2,15 \pm 10^{-1}$  et une permittivité relative imaginaire de  $0,23 \pm 10^{-2}$ . Le papier fabriqué avec 100% de fibres de verre montre une permittivité relative réelle de  $1,6 \pm 10^{-3}$  et une permittivité relative imaginaire de  $0,01 \pm 10^{-4}$ . La diminution de  $\epsilon''$  est particulièrement importante puisque près de 90% des pertes ont été réduites pour le « papier » 100% fibres de verre.

Le verre bulk (@2,48 GHz  $\epsilon' = 6$ ,  $\epsilon'' = 0,12$  [171]) présente une permittivité relative réelle supérieure à la cellulose (@2,48 GHz  $\epsilon' = 3,3$ ,  $\epsilon'' = 0,2$ ) et une permittivité relative imaginaire plus faible.

Compte-tenu des propriétés du verre, lorsqu'on augmente le taux de fibres de verre, on devrait s'attendre, à une augmentation de la permittivité relative réelle ( $\epsilon'_{\text{verre}} > \epsilon'_{\text{cellulose}} = 3,3$ ) et à une faible diminution de la permittivité relative imaginaire ( $\epsilon''_{\text{verre}} < \epsilon''_{\text{cellulose}}$ ). Or contrairement à ce que nous attendons les paramètres des papiers diminuent pour  $\epsilon'$  et baisse trop vite pour  $\epsilon''$ .

En réalité, lorsque on remplace les fibres végétales par les fibres de verre, on augmente en même temps le pourcentage d'air. Les pourcentages d'air dans ces trois papiers ont été déterminés par la méthode présentée dans le chapitre 2, partie II.1. Ainsi, le papier à base de 50% de coton et de 50% de cenibra a un taux d'air de 77%, le papier avec 30% de verre a un taux d'air de 82% et le papier 100% fibres de verre à un taux d'air de 92% (cf. Tableau 15).

Le fait d'augmenter l'air dans les échantillons en même temps que le taux de verre, explique pourquoi, lorsque l'on remplace les fibres végétales par du verre on observe, contrairement à ce qui est attendu, les permittivités relatives réelles et imaginaires qui diminuent fortement.

Afin de décorrélérer les effets dus à l'ajout de l'air des effets dus aux fibres de verre nous avons rétrosimulé (LR k=1) les propriétés des papiers avec des fibres de verre dans la même composition d'air et de fibres que le papier de référence de cette étude. En fonction du pourcentage de fibres de verre nous avons donc tracé les caractéristiques diélectriques des trois papiers pour des taux d'air identiques (Figure 113).

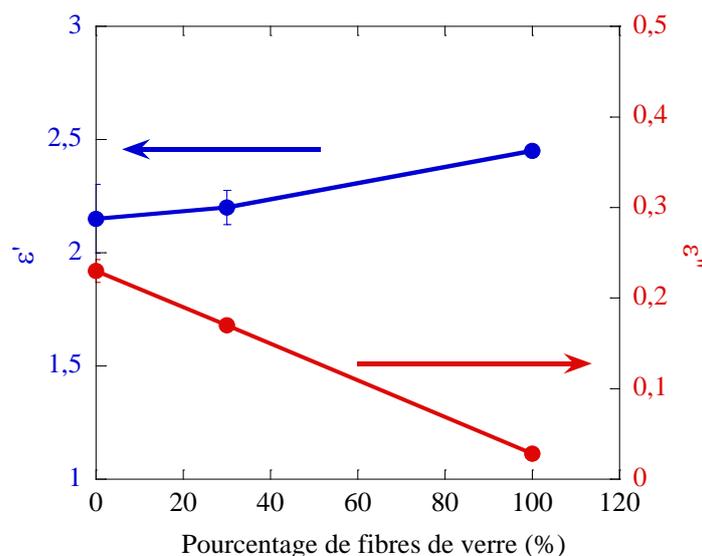


Figure 113. Propriétés diélectriques des papiers dont les proportions en air (77%) et autres constituants ont été normalisés en fonction du pourcentage de fibres de verres à 930 MHz.

Pour des papiers dont les compositions en air et fibres sont équivalentes, les permittivités relatives réelles des échantillons augmentent, comme attendu. Concernant  $\epsilon''$ , la tendance observée sur la Figure 113 est la même que sur la Figure 112. Cependant, la diminution des pertes des papiers semble avoir été largement réduite en fonction du pourcentage de fibres de verre. La permittivité relative imaginaire du papier de référence est de  $0,23 \pm 10^{-4}$ , celle du papier avec seulement 30% de fibres de verre est de  $0,016 \pm 10^{-4}$  et enfin, celle du papier 100% de fibres de verre est de  $0,028 \pm 10^{-4}$ . La permittivité des papiers lorsque le taux de fibres de verre augmente est diminuée mais de moindre façon que sur les échantillons dont le taux d'air est variable.

Ces résultats sont parfaitement en accord avec ce qui est attendu. Les paramètres diélectriques du verre étant bien meilleurs que ceux de la cellulose il est normal d'observer une diminution des pertes. Cependant, la diminution observée ici est largement inférieure à celle observée sur la Figure 112 car ici l'impact de l'augmentation du pourcentage d'air dans les échantillons a été retiré.

En conclusion, en RF il semble qu'ajouter un certain pourcentage de fibres de verre dans un papier améliore les propriétés diélectriques du papier.

En THz, nous avons tracé, en fonction du taux de fibres de verre, les propriétés diélectriques des échantillons à trois fréquences : 450 GHz, 850 GHz et 1 THz (Figure 114).

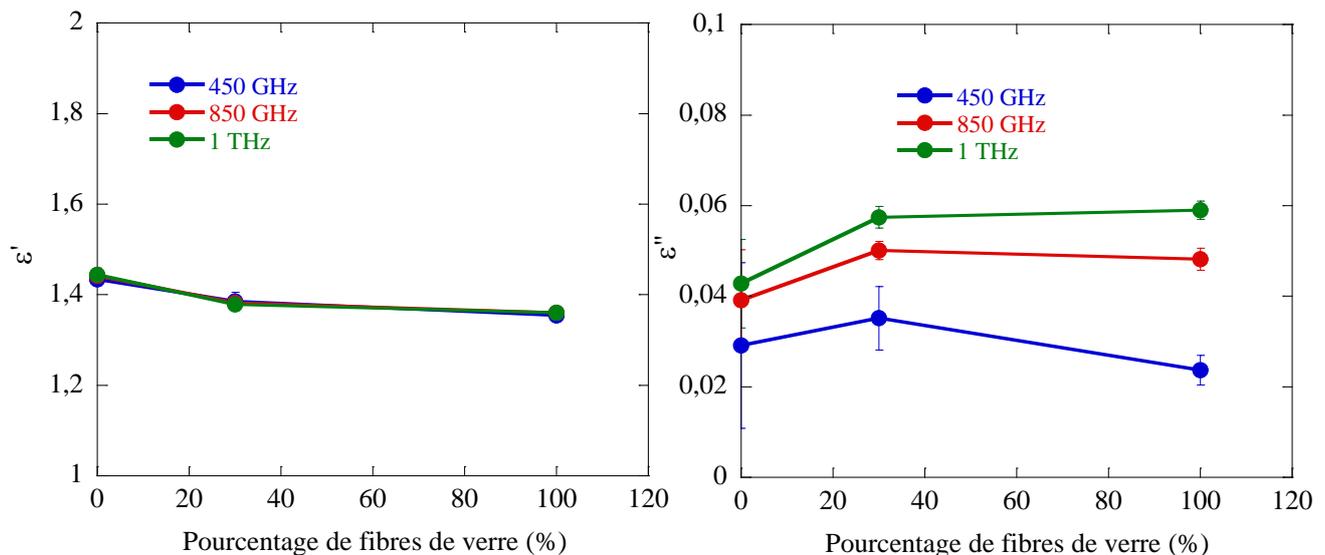


Figure 114. Propriétés diélectriques des papiers avec un taux variable de fibres de verre à différentes fréquences dans le domaine THz.

La permittivité relative réelle diminue faiblement en fonction du pourcentage massique de fibres de verre. Elle passe de  $1,42 \pm 10^{-3}$  à  $1,4 \pm 10^{-3}$ .

Les propriétés du verre bulk ont été déterminées dans le chapitre 1, partie VIII. A 700 GHz,  $\epsilon' = 5$  et  $\epsilon'' = 0,4$  (cf. Figure 32).

La permittivité relative réelle du verre en THz est bien supérieure à celle de la cellulose ( $\epsilon = 3,3 - i0,22$  @ 1 THz). Compte-tenu de cet écart, on devrait observer une augmentation de la permittivité relative réelle avec le taux de fibres de verre. Pourtant, comme en RF, c'est l'effet inverse qui se produit. On observe peu de variation à 850 GHz et 1 THz et une faible diminution de la permittivité relative imaginaire du papier lorsqu'on lui ajoute des fibres de verre à 450 GHz.

Contrairement au domaine RF, en THz le verre a une permittivité relative imaginaire plus importante que la cellulose. Les pertes des papiers devraient donc augmenter lorsqu'on

ajoute du verre. Cependant, les mesures THz montrent une petite augmentation des pertes lors de l'ajout de verre (+50% à 1 THz, +40% à 850 GHz et -10% à 450 GHz). Comme ajouter des fibres de verre augmente le taux d'air dans les échantillons, il semble que les effets de l'air et du verre se soient contrebalancés et ont entraîné une petite augmentation des pertes mesurées.

Afin de mieux évaluer l'impact des fibres de verre sur les propriétés des papiers nous avons normalisé les paramètres des échantillons à un seul taux d'air (23%). Les résultats sont présentés dans la Figure 115.

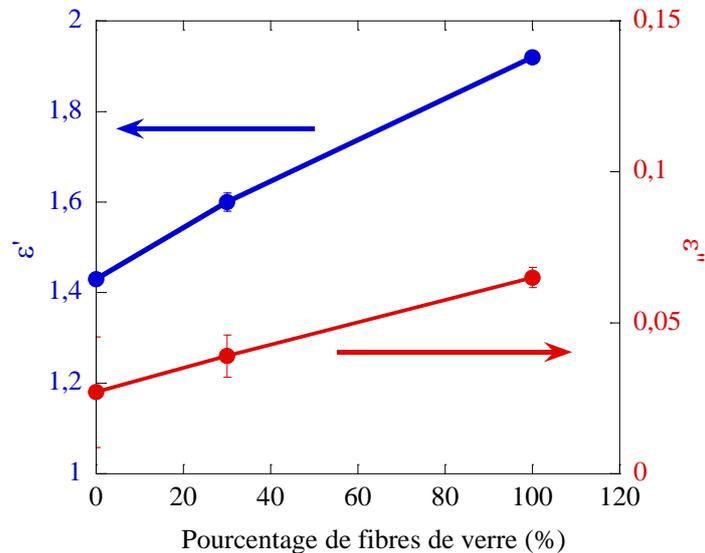


Figure 115. Propriétés diélectriques des papiers dont les proportions en air (77%) et autres constituants ont été normalisées en fonction du pourcentage de fibres de verres à 450 GHz.

Sur la Figure 115, on voit, à 450 GHz, où nous avons observé une faible diminution des pertes et de la permittivité relative réelle (sur la Figure 114), qu'en réalité cette variation négligeable des propriétés des papiers est simplement due à l'augmentation du taux d'air dans les papiers. Les propriétés élevées du verre dans le domaine THz entraîne irrémédiablement une augmentation des pertes dans les papiers ( $\epsilon'_{\text{réf}} = 1,42 \pm 10^{-3}$  et  $\epsilon'_{100\% \text{ verre}} = 1,95 \pm 10^{-3}$  et  $\epsilon''_{\text{réf}} = 3.10^{-2} \pm 10^{-3}$  et  $\epsilon''_{100\% \text{ verre}} = 6,5.10^{-2} \pm 10^{-3}$ ).

Nous nous sommes donc aperçus que les résultats des mesures THz-TDS (Figure 114) sont dus à un mixte de deux effets : l'augmentation du pourcentage d'air diminue  $\epsilon''$  tandis que l'augmentation du pourcentage de fibres de verre (dont  $\epsilon''_{\text{verre}} > \epsilon''_{\text{cellulose}}$ ) augmente la permittivité relative imaginaire des échantillons. Ainsi, au final, l'effet induit par la forte permittivité relative imaginaire du verre est partiellement contrebalancé par l'augmentation du taux d'air.

Nous avons résumé les résultats de cette étude dans le Tableau 46.

Les extractions des propriétés des papiers dans les mêmes conditions en RF et THz ont montré que mélanger des fibres de cellulose à des fibres de verre pouvait, en RF seulement, apporter une diminution sensible des pertes du mélange. En THz, les propriétés diélectriques trop importantes du verre entraînent une trop forte augmentation des pertes mesurées.

Les caractéristiques de recyclabilité, coût et facilité de mise en œuvre moyenne du papier mélangé avec des fibres de verre peut être un bon atout dans la recherche d'un matériau à faibles pertes mais seulement en RF, où les paramètres du verre sont plus faibles que ceux de la cellulose.

Tableau 46. Compilation des résultats de l'étude des papiers composés de fibres de cellulose et de fibres de verre.

Ajout de fibres de verre	Gain sur les pertes	$\Delta\epsilon'$	$\Delta\epsilon''$				Remarque
RF		+ 0-15%	- 0-90%				-
THz		+ 0-50%	+ 0-100%				-

### III.3. Réticulation des chaînes de cellulose

Cette étude vise à déterminer l'effet d'une réticulation des fibres sur les pertes diélectriques à haute fréquence. La réticulation est le phénomène liant certaines des chaînes de polymère (cellulose par exemple) entre elles par des liaisons chimiques. Ce type de réaction entraîne généralement l'accroissement de la rigidité du matériau (comme pour les colles époxy).

Pour cela des échantillons de feuilles du buvard de référence ont été repulpés et mélangés dans une suspension de « résistant à l'état humide » adjoints à des carboxyméthylcellulose (CMC).

Le résistant à l'état humide (REH, cf. Figure 116) est un produit commercial à l'état liquide qui contient 20% de résine active. Cette résine donne la résistance à l'humidité d'un papier (hydrophobie). Cette résine est un agent réticulant très connu qui peut s'adsorber sur les fibres de cellulose grâce à sa partie cationique (charge positive).

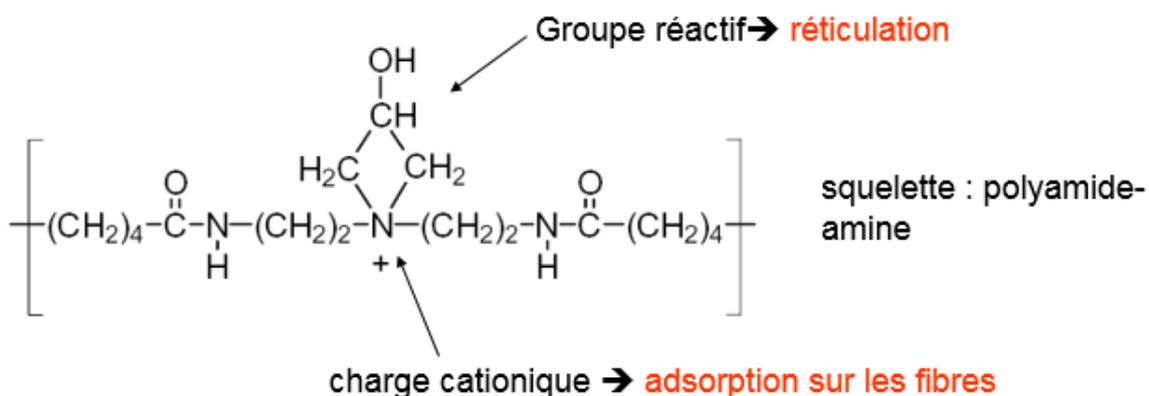


Figure 116. Schéma du polyamidoamine-epichlorohydrine (PAMAM-EPI), l'agent apportant la résistance à l'état humide (REH).

La résine (REH) peut réagir avec elle-même pour créer un produit dont il faudra se débarrasser, ou alors, par rapprochement due à sa charge cationique, s'adsorber sur les groupements alcools de la cellulose pour ensuite réagir avec d'autres chaînes de cellulose, afin de créer un réseau réticulé de chaînes de cellulose, liées par le REH. Le CMC pur est un produit en poudre. Il apporte des charges anioniques supplémentaires qui permettent de fixer plus de résine (elle-même cationique).

L'ajout de REH **augmente la réticulation du milieu**, et l'ajout de CMC permet **d'augmenter le nombre de site alcool** où la molécule de REH peut être adsorbée. En théorie, plus la quantité de REH est élevée, plus de chaînes de cellulose sont susceptibles d'être réticulées. De même, plus le taux de CMC est grand, plus il y aura d'adsorption de REH à la surface de la cellulose, et donc de réactions de réticulations.

Nous avons fabriqué 16 échantillons, séparés en quatre familles, en fonction du taux de REH. Dans chaque famille nous avons décliné quatre taux variables de CMC pour étudier l'effet de la quantité de REH adsorbée sur les fibres de cellulose (cf. Tableau 47).

Tableau 47. Dosage REH/CMC.

Dosage REH (kg/Tonne de pâte)	10				20				50				100			
Dosage CMC (kg/Tonne de pâte)	0,25	0,5	1,25	2,5	0,25	0,5	1,25	2,5	0,25	0,5	1,25	2,5	0,25	0,5	1,25	2,5

La Figure 117 proposent donc de visualiser l'effet sur  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  de quatre dosages en REH en fonction de la quantité de CMC. Ils ont été analysés à 20°C et dans un état sec. Ils sont dans chaque cas, comparés au buvard témoin qui est un buvard repulpé n'ayant pas subi d'opération de réticulation. Les résultats sont présentés à 930 MHz, mais leur tendance et les conclusions qui en découlent sont identiques à 2,48 GHz (cf. annexe 5, Figure 158).

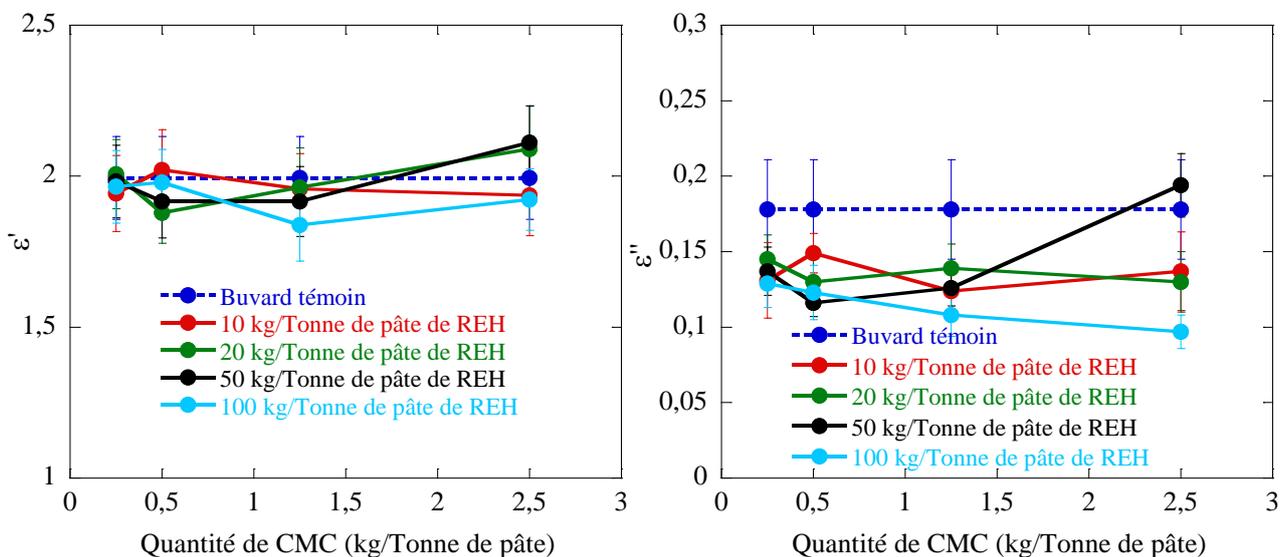


Figure 117. Propriétés diélectriques des quatre pourcentages de REH en fonction de la quantité de CMC à 930 MHz.

Dans un premier temps, on peut observer que, quelle que soit la quantité de CMC, la permittivité relative réelle et imaginaire des quatre échantillons contenant du REH, restent identiques ( $\epsilon'_{\text{moyen}} = 2 \pm 1,5 \cdot 10^{-1}$  et  $\epsilon''_{\text{moyen}} = 0,13 \pm 5 \cdot 10^{-2}$ ).

Dans un second temps, on peut comparer les résultats des mesures du buvard témoin aux quatre autres échantillons. La permittivité relative réelle des échantillons contenant 10, 20, 50 et 100 kg/Tonne de pâte de REH est relativement semblable avec les valeurs du buvard témoin. La permittivité relative imaginaire de ces échantillons a, quant à elle, été réduite de 20%, par rapport au buvard de référence. Cependant cette amélioration ne se répercute pas lorsque la quantité de CMC augmente.

Le fait d'accroître la quantité de sites activés sur les fibres de cellulose ne permet pas de réduire les pertes. Soit que la réticulation n'a pas eu lieu correctement quel que soit le taux de CMC, soit que la réticulation n'a aucun impact sur les pertes en RF.

De même, la linéarité des résultats permet d'observer que lorsque le taux de REH augmente aucun effet sur  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  n'est observé. De même que précédemment, on observe, dès l'ajout de 0,25 KG/ Tonne de CMC, que le papier résultant à une permittivité relative imaginaire diminuée de 20% pour rapport au buvard. Celle-ci varie très peu lorsque le taux de REH augmente. Ainsi, il semble qu'augmenter le taux de résine, quelle que soit la quantité de sites activés dans le papier, ne permette pas de réduire les pertes dans le matériau cellulosique.

En conclusion, l'ajout de la plus faible quantité de REH, avec la plus faible quantité de CMC, a permis de réduire la permittivité relative imaginaire de 20%.

En THz, de même qu'en RF, la Figure 118 propose de visualiser quatre dosages en REH, en fonction de la quantité de CMC. Ils ont été analysés à 20°C et dans un état sec. Ils sont dans chaque cas, comparés au buvard de référence. Les résultats sont présentés à 650 GHz, mais leur tendance est identique à toutes les fréquences du domaine THz sondé (cf. annexe 5, Figure 159).

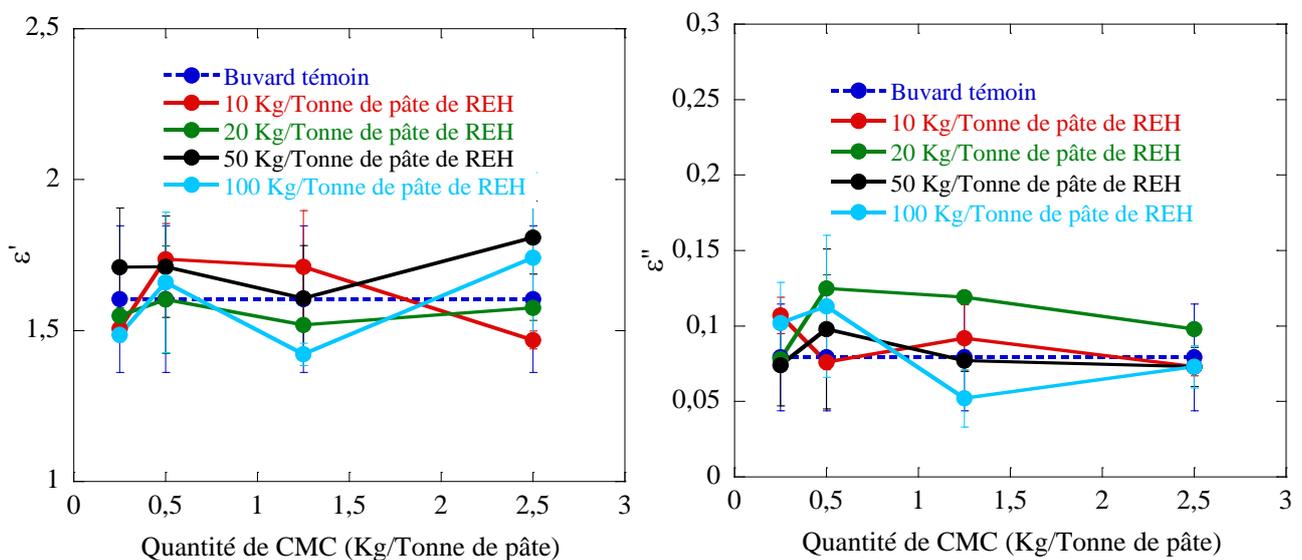


Figure 118. Propriétés diélectriques des quatre pourcentages de REH en fonction de la quantité de CMC à 650 GHz.

En fonction de la quantité de CMC, aucun effet n'est notable sur la permittivité relative réelle et imaginaire des quatre échantillons présentant des taux variables de REH.

Les résultats des mesures du buvard de référence et des quatre échantillons sont compris dans les mêmes encadrements de valeurs (barre d'erreur).

Il semble qu'aucun effet notable sur les papiers n'est observé lorsque le taux de CMC, et donc la quantité de sites de réticulations activées, augmente.

De même qu'en RF, nous avons étudié le problème sous l'autre angle. C'est-à-dire en comparant les quatre familles d'agent d'adsorption (CMC) aux quantités d'agent réticulant (REH). En fonction de la quantité de REH, les propriétés diélectriques des échantillons avec un taux variable de CMC ne présentent pas de variation. De plus, leurs propriétés électromagnétiques sont semblables à celles du buvard de référence et la réticulation ne semble pas avoir impacté les résultats des mesures des papiers. Augmenter la quantité de résine dans les papiers à des taux constants de sites activés n'a pas changé les paramètres diélectriques des papiers.

En conclusion, en THz, quel que soit le taux de REH (résine) ou de CMC (agent augmentant l'adsorption sur les fibres du REH), aucune amélioration ou diminution des propriétés diélectriques du papier n'ont été observées. La réticulation n'a eu aucun effet sur le papier dans le domaine THz.

Nous avons compilé les résultats de cette étude dans le Tableau 48.

Tableau 48. Compilation des résultats de l'étude sur la réticulation des fibres de cellulose sur les papiers.

Réticulation de la cellulose	Gain sur les pertes	$\Delta\epsilon'$	$\Delta\epsilon''$				Remarque
RF		0%	-20%				Aucun effet sur les pertes en THz
THz		0%	0%				

En conclusion, nous avons tout d'abord étudié l'impact de l'augmentation du taux de CMC (résine) sur les propriétés des papiers réticulés. Ensuite nous avons étudié l'impact du taux de REH, qui correspond à la quantité de résine qui se lie à la cellulose.

Dans les deux cas aucun effet (THz) ou seulement une petite amélioration de l'ordre de 20% (RF) a été observé. Cette amélioration a été obtenue pour 10 Kg/tonne de pâte de REH et 0,25 Kg/tonne de pâte CMC, donc le minimum de réticulation que nous avons testé.

Notons que ce mélange (minimum) est en réalité la quantité préconisée en papeterie. Donc si la réticulation a un faible effet, son effet est intéressant dans le cadre d'une diminution de pertes des papiers, car il est simple à mettre en œuvre sur une ligne de production industrielle.

### III.4. Fluoration de la cellulose

En RF et THz, il est connu que le Téflon, le PTFE (Polytétrafluoroéthylène), a une permittivité relative imaginaire très faible (par exemple en RF,  $\epsilon'_{\text{PTFE}} = 2,1$  ;  $\epsilon''_{\text{PTFE}} = 4.10^{-4}$  à 1 GHz) [141]. Le polyéthylène, pourtant proche, chimiquement (on substitue aux **fluors** liés aux carbones, des atomes d'hydrogène) a une permittivité relative imaginaire plus élevée ( $\epsilon' = 2,36$  ;  $\epsilon'' = 2.10^{-3}$ ). Nous avons donc cherché à tirer parti des faibles pertes du PTFE en enduisant le papier buvard de référence avec des produits **fluorés**.

Par une technique de « *size press* » (calandrage du papier avec des produits chimiques pour augmenter leurs absorptions dans l'épaisseur du matériau) [87] (Figure 119), une combinaison d'amidon (liant, O5 773) et de produits plus ou moins fluorés (Solvera PT 5045), a été déposé sur le papier.

Nous avons fait varier la quantité de fluor de 5/100 parts de pâte cellulosique (quantité standard en papeterie) à 200/100 parts (5, 25, 50, 100, 200). Ces échantillons ont été ensuite mesurés en RF et THz afin d'évaluer l'impact de cette molécule sur les propriétés diélectriques du papier buvard de référence.



Figure 119. Photo d'une size press. Vitesse : 10m/minutes, Pression : 4 bars, Dureté des rouleaux : 15 et 25, Concentration : 10%, Dépôt à 40°C.

Les propriétés diélectriques des papiers fluorés ont été mesurées à 0% d'humidité et à une température constante de 20°C. La Figure 120 présente les résultats mesurés à l'aide des cavités 930 MHz (bleu) et 2,48 GHz (rouge). Les traits continus correspondent à la permittivité relative réelle des papiers à différents taux de fluor, tandis que les traits discontinus présentent la permittivité relative imaginaire.

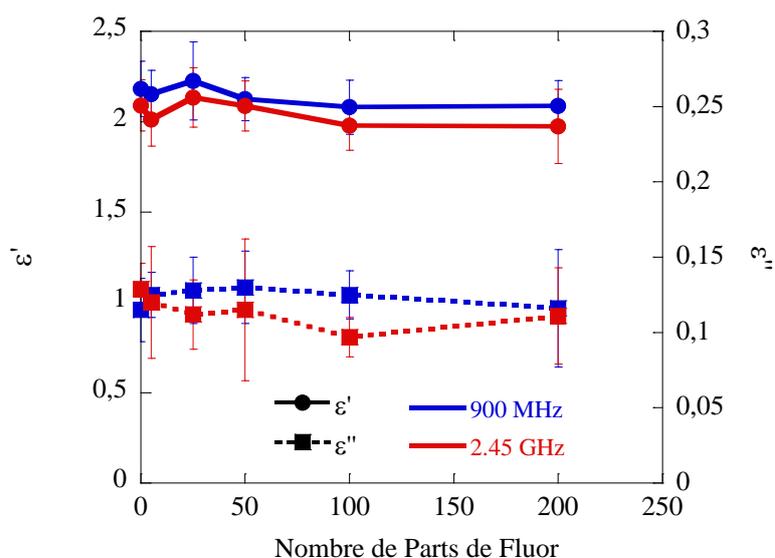


Figure 120. Propriétés diélectriques des papiers buvard enduit de fluor à 930 MHz et 2,48 GHz.

La Figure 120 montre que la permittivité relative réelle et imaginaire du buvard restent constantes en fonction du nombre de part de fluor ( $\epsilon_{\text{moyen}} = 2,2 - i.0,12$  à 930 MHz).

Les propriétés diélectriques du buvard ne sont pas notablement impactées par l'enduction de fluor.

Les mêmes mesures ont été effectuées par THz TDS (Figure 121). En évaluant à trois fréquences différentes (450 GHz, 850 GHz et 1 THz), l'impact d'un nombre variable de parts fluor sur les mesures THz, nous avons voulu évaluer l'impact des composés fluorés sur les papiers. Les mesures ont été effectuées à 20°C et 0% d'humidité.

La permittivité relative réelle des buvards, plus ou moins fluorés, reste relativement constante. En effet, au regard des barres d'erreurs aucune variation n'est visible. La permittivité

relative imaginaire ( $\epsilon''$ ) montre même une très faible augmentation en fonction du nombre de part de fluor.

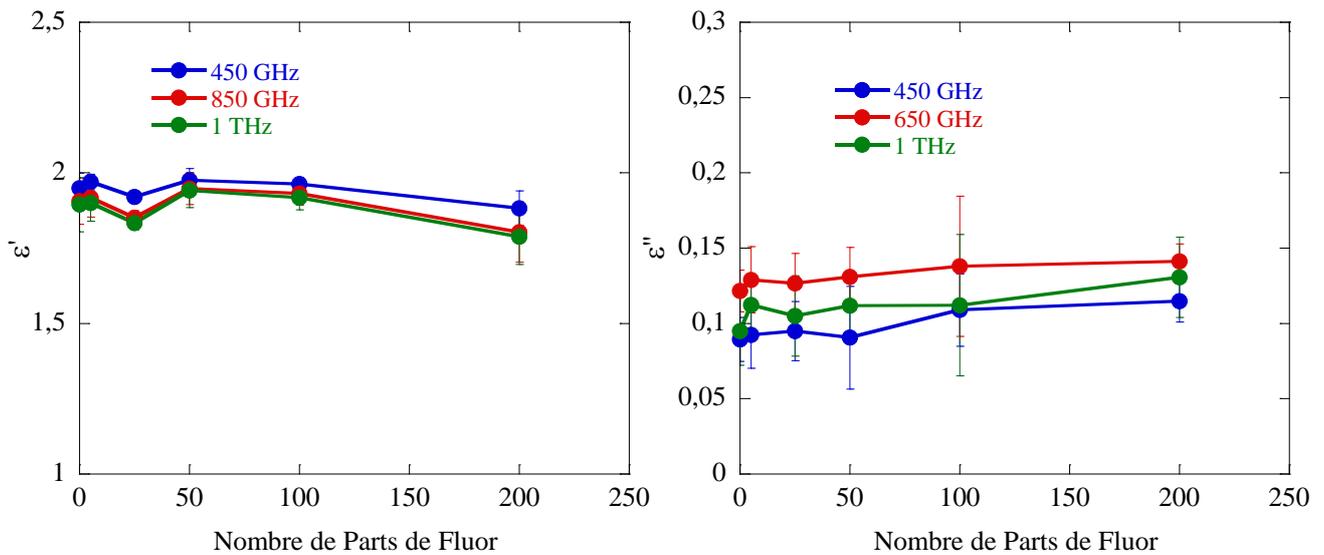


Figure 121. Propriétés diélectriques des papiers buvard enduits de fluor à différentes fréquences.

La Figure 121 montre que, comme en RF, le fluor n'a eu aucun effet notable sur les papiers en THz ( $\epsilon_{\text{moyen}} = 1,9 - i.0,12$  à 1 THz).

Nous avons résumé les résultats des mesures des papiers enduits de fluor (Tableau 49).

Tableau 49. Compilation des résultats de l'étude sur la fluoration des papiers.

Fluoration de la cellulose	Gain sur les pertes	$\Delta\epsilon'$	$\Delta\epsilon''$				Remarque
RF		0%	0%				Cher
THz		0%	0%				

Bien que la fabrication de papiers composés de fluor soit simple, les problèmes environnementaux qui en découlent, le prix très important des composés (aux vues des quantités employées) et les gains nuls, en terme de pertes diélectriques, font que cette technique ne peut être retenue comme technique permettant de réduire les pertes des papiers, d'autant que son recyclage n'est pas simple.

## **IV. Etudes sur la réduction des pertes : conclusion et production industrielle**

### **IV.1. Conclusion sur les études précédentes.**

Dans les chapitres précédents nous nous sommes intéressés aux composants du papier (liant, fibres, charges, eau, etc...). Nous avons notamment vu que certains constituants inhérents à la fabrication du papier pouvaient avoir un fort impact sur ses propriétés diélectriques (air, longueur de fibres, liants, eau, charges), tandis que d'autres n'impactaient pas notablement les mesures RF et THz (cristallinité, hémicellulose, lignine).

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à divers moyens de **protéger** et **bloquer** le papier des effets de l'eau avec plus ou moins de réussite au regard des objectifs posés. Nous nous sommes ensuite intéressés à améliorer les propriétés intrinsèques du papier en l'associant à d'autres fibres ou encore en le fluorant. Là encore des choses fonctionnent et d'autre non.

Les résultats de nos études en RF (Tableau 50) et THz (Tableau 51), sont compilées dans les deux tableau ci-dessous.

L'objectif de cette partie est de présenter une vision globale des moyens à mettre en œuvre pour réduire les pertes dans les matériaux cellulosiques.

Tableau 50. Résumé des méthodes et des résultats des études pour réduire les pertes dans les matériaux cellulosiques en RF.

RF	Gain sur les pertes	$\Delta\varepsilon'$	$\Delta\varepsilon''$	  			Remarque
<i>Etude</i>	<b>Constituants du papier</b>						
<i>Longueur des fibres</i>		0%	-20%				Plus les fibres sont courtes plus faibles sont les pertes
<i>Cristallinité</i>		0%	0%				Aucun effet sur les pertes
<i>Liant</i>		0%	0%				Effets faibles aux vues de la quantité
<i>Air</i>		-20%	-60%				Diminution des pertes lorsque la densité diminue
<i>Charges CaCO<sub>3</sub> (calcite)</i>		-7%	-35%				Augmentation de l'opacité
<i>Charges CaCO<sub>3</sub> (Aragonite)</i>		-7%	-21%				Augmentation de l'opacité
<i>Charge Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>		-19%	-53%				Augmentation de l'opacité + purulent
<i>Charge TiO<sub>2</sub></i>		-5%	-17%				Augmentation de l'opacité
<i>Charges SiO<sub>2</sub></i>		-30%	-75%				Augmentation de l'opacité
<b>Diminution des effets de l'eau par protection/blocage</b>							
<i>Huiles</i>		+ 0-50%	- 20 - 40%				Evaporation/ durée de vie limitée
<i>Paraffine solide</i>		- 10%	-50%				Perte souplesse papier
<i>Glycérol</i>		+ 250-1500%	+ 3000%				Augmentation conjointe de $\varepsilon'$ et $\varepsilon''$
<i>Greffage C16 C18</i>		- 0-5%	-10%				Papier hydrophobe
<i>Buvar + PS</i>		- 0-15%	- 0-70%				Perte souplesse papier
<i>Greffage d'acide benzoïque</i>		- 0-10%	- 0-60%				Papier hydrophobe
<i>Greffage d'isocyanate</i>		0%	- 0-15%				Papier hydrophobe

<i>RF</i>	<i>Gain sur les pertes</i>	$\Delta\epsilon'$	$\Delta\epsilon''$				<i>Remarque</i>
<i>Etude</i>	<b>Amélioration des propriétés intrinsèques au papier</b>						
<i>Fibres d'HDPE</i>	 - 0-10%	-	15- 30%				HDPE issu de l'industrie pétrolière
<i>Fibres de verre</i>	 + 0-15%	+	0-90%				-
<i>Réticulation</i>	 0%	0%	-20%				Faible effet dès le plus faible taux de réticulation
<i>Fluoration</i>	 0%	0%	0%				Cher et aucun effet

En RF, en travaillant sur les constituants des papiers, nous sommes capables de diminuer de façon notable la plupart des pertes mesurées (Tableau 50). Par exemple, en diminuant la longueur des fibres nous avons vu dans le chapitre 2, partie II.2.2 que l'on pouvait diminuer les pertes de 30%. De même, dans ce même chapitre (partie III.1) nous avons vu que les paramètres du papier dépendaient visiblement de sa densité, résultats corroborés par l'étude bibliographique du chapitre 1, partie III.2. Plus un papier est dense plus ses pertes sont importantes. Dans le chapitre 3 nous avons pu observer l'impact très bénéfique des charges pour réduire les pertes. Nous avons notamment déterminé un taux de charges optimal pour chacune des charges afin d'obtenir le meilleur papier possible en terme de pertes.

Les études travaillant sur la cellulose, ont montré que réticuler celle-ci ou la mélanger avec des fibres de verre ou de PE permettaient de réduire les pertes du papier entre 15 (réticulation) et 90% (fibres de verre).

Enfin, les études du chapitre 4 visant à réduire les pertes dues à l'eau, pertes que nous avons évaluées dans le chapitre 3, ont montré la très bonne capacité des huiles, de la paraffine et du greffage de C16 et C18, de PS et d'acide benzoïque pour diminuer les pertes des papiers entre 10 et 70%.

Les résultats des THz sont présentés dans le Tableau 51.

*Tableau 51. Résumé des méthodes et des résultats des études pour réduire les pertes dans les matériaux cellulosiques en THz.*

THz	Gain sur les pertes	$\Delta\epsilon'$	$\Delta\epsilon''$				Remarque
<b>Etude</b>	<b>Constituants du papier</b>						
Longueur des fibres		0%	-40%				Plus les fibres sont courtes plus faibles sont les pertes
Cristallinité		0%	0%				Aucun effet sur les pertes
Liant		0%	0%				Maintenir les charges dans le papier
Air		-25%	-50%				Réduction de la rigidité
Charges $\text{CaCO}_3$ (calcite)		-11%	-34%				Augmentation de l'opacité
Charges $\text{CaCO}_3$ (Aragonite)		-5%	-20%				Augmentation de l'opacité
Charge $\text{Al}_2\text{O}_3$		-15%	-45%				Augmentation de l'opacité + purulent
Charge $\text{TiO}_2$		-2%	-3%				Augmentation de l'opacité
Charges $\text{SiO}_2$		-23%	-60%				Augmentation de l'opacité
<b>Diminution des effets de l'eau par protection/blocage</b>							
Huiles		+ 0-50%	-20% à +600%				Evaporation/ durée de vie limitée
Paraffine solide		+ 0-20%	+ 0-40%				Perte souplesse papier
Glycérol		+ 250%	+ 400-800%				Augmentation conjointe de $\epsilon'$ et $\epsilon''$
Greffage C16 C18		+10%	0%				Papier hydrophobe
Buvarde + PS		0%	0%				Perte souplesse papier
Greffage d'acide benzoïque		- 0-20%	0%				Papier hydrophobe
Greffage d'isocyanate		0%	- 0-10%				Papier hydrophobe

THz	Gain sur les pertes	$\Delta\varepsilon'$	$\Delta\varepsilon''$				Remarque
<i>Etude</i>	<b>Amélioration des propriétés intrinsèques au papier</b>						
<i>Fibres d'HDPE</i>	 + 0-5%	- 15-30%					HDPE issu de l'industrie pétrolière
<i>Fibres de verre</i>	 + 0-50%	+ 0-100%					-
<i>Réticulation</i>	 0%	0%					Aucun effet sur les pertes
<i>Fluoration</i>	 0%	0%					Cher

Comme en RF, diminuer la densité et la longueur des fibres de cellulose est un excellent moyen pour diminuer les pertes dans un papier. Les charges, notamment les charges de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaCO}_3$  donnent, pour un taux optimal de charge que nous avons calculé, de très bons résultats pour réduire les pertes des matériaux cellulosiques.

De plus, afin de réduire les pertes intrinsèques à la cellulose nous avons tenté de mélanger les papiers avec des fibres d'HDPE et de verre. Si les résultats avec des fibres d'HDPE sont concluants, ceux avec des fibres de verre souffrent encore une fois de l'effet dû aux fortes pertes apportées par le matériau adjoint aux fibres de cellulose (comme pour les huiles) et la réticulation et la fluoration n'ont apporté aucune véritable amélioration des pertes en THz.

Cependant, contrairement aux RF, aucune méthode testée n'a permis de diminuer les pertes dues à l'eau en THz. Les paramètres des huiles et de la paraffine en THz sont aussi impactants, pour les pertes du papier, que ceux de l'eau liée. En conséquence, les avantages, obtenus en RF, en remplaçant l'eau par de l'huile sont inexistantes en THz. Le greffage de longues chaînes carbonées C16 et C18, qui, en RF, ont diminué les pertes de 10% n'ont présenté aucun avantage en THz. De plus, là où 70% des pertes ont été réduites en RF grâce à la polymérisation de chaînes de PS sur la cellulose, en THz le phénomène de diffusion a, du moins partiellement, masqué toutes améliorations. En THz en général, les pertes intrinsèques du matériau sont largement supérieures à celles de l'eau et empêchent d'observer l'impact des techniques de greffage.

En conclusion, en THz, il faut commencer par réduire les pertes intrinsèques du matériau cellulosique avant de pouvoir travailler sur ses pertes liées à l'eau en THz. Une fois cet objectif atteint peut-être que nous serons capables d'observer un réel effet des greffages sur les pertes des papiers en THz.

## IV.2. Industrialisation des méthodes

Les résultats précédents sont très encourageant et un des objectifs principaux de notre étude est de permettre une fabrication facile et industrielle de ces papiers avec des pertes réduites. Pour étudier cela nous avons reporté certaines des méthodes ayant fonctionné au laboratoire (notamment en RF) sur une ligne de production industrielle, et observer si la transposition de ces techniques permettait d'obtenir des résultats similaires.

Nous avons montré qu'en RF la plupart des techniques employées pour réduire les pertes fonctionnaient. Malheureusement, la plupart de ces méthodes ne sont actuellement pas transposables à une fabrication industrielle. Pour une étude des papiers industriellement conçus, nous avons donc choisi les techniques ayant montré de bonnes réduction des pertes des papiers tout en étant peu chères et faciles à mettre en œuvre (😊). C'est la raison pour laquelle certaines études prometteuses (PS, imprégnation d'huiles ou de paraffine solide, réduction de la longueur de fibres et mélange avec d'autres fibres) n'ont pas été retenues.

En étudiant les avantages et les inconvénients de chacune des études, nous avons choisi de fabriquer les huit échantillons suivants afin de les tester :

- Papier buvard (220  $\mu\text{m}$ ),
- papier buvard (220  $\mu\text{m}$ ) réticulé avec REH 10 kg/tonne et CMC 0,25 kg/tonne,
- papier buvard (220  $\mu\text{m}$ ) avec 25% en masse de  $\text{CaCO}_3$  (calcite),
- papier buvard (220  $\mu\text{m}$ ) avec 25% en masse de  $\text{CaCO}_3$  (calcite) et réticulé avec REH 10 kg/tonne et CMC 0,25 kg/tonne,
- papier buvard (220  $\mu\text{m}$ ) greffé avec de l'acide benzoïque sur la ligne de production,
- papier buvard (220  $\mu\text{m}$ ) réticulé avec REH 10 kg/tonne et CMC 0,25 kg/tonne et greffé avec de l'acide benzoïque sur la ligne de production,
- papier buvard (220  $\mu\text{m}$ ) avec 25% en masse de  $\text{CaCO}_3$  (calcite) et greffé avec de l'acide benzoïque sur la ligne de production,
- papier buvard (220  $\mu\text{m}$ ) avec 25% en masse de  $\text{CaCO}_3$  (calcite), réticulé avec REH 10 kg/tonne et CMC 0,25 kg/tonne et greffé avec de l'acide benzoïque sur la ligne de production.

Nous avons vu que diminuer la densité des papiers permettait de diviser les pertes d'un facteur important. Le papier témoin (papier buvard 220  $\mu\text{m}$ ) a été donc choisi pour sa densité plus faible que le buvard de référence (120  $\mu\text{m}$ ). La réticulation n'a permis (en RF) de diminuer les pertes que de 10%, mais c'est une technique facile à mettre en œuvre sur une ligne de production. De plus, nous avons montré que pour un taux de charge optimale (25% en masse) les charges de calcite pouvaient permettre de diminuer les pertes de 35% en RF et THz. Enfin pour bloquer les sites alcool de la cellulose des échanges avec l'eau, nous avons montré que la technique de greffage d'acide benzoïque, en plus d'être facilement transposable sur une ligne de production, avait permis de diminuer les pertes de 50% (en RF seulement).

Notons que la transposition des techniques, présentées dans notre étude, au niveau industriel a changé la façon dont les échantillons chargés ont été fabriqués. Contrairement à la méthode présentée dans le chapitre 3 partie II.3, les papiers chargés ont été fabriqués à partir d'une suspension de fibres et de charges ( $\text{CaCO}_3$ ) qui a été projetée au travers d'un tambour de machine à laver duquel s'écoulait un mur d'eau. La force centrifuge du système a fait sédimenter la suspension contre une toile, et l'eau a été retirée à l'aide d'une écope afin de former le papier.

Les papiers ont été mesurés à 930 MHz, 2,48 GHz et 5,74 GHz. La permittivité relative réelle a été tracée en fonction de la permittivité relative imaginaire à 40% d'humidité et 20°C. Les résultats des mesures et les conclusions étant similaires aux trois fréquences (cf. annexe 5, Figure 160 et Figure 161) nous avons choisi de ne présenter que les résultats à 930 MHz (Figure 127). Nous avons comparé les résultats des papiers fabriqués industriellement sans (cercles) ou avec (carrés) greffe à notre papier buvard de référence (losange bleu).

De prime abord on peut observer que, comme prévu, diminuer la densité du buvard de référence a permis de diviser les pertes par deux ( $\epsilon''_{\text{ref}} = 0,32 \pm 4.10^{-2}$ ,  $\epsilon''_{\text{témoin}} = 0,16 \pm 2.10^{-2}$ ).

La diminution des pertes du papier s'accompagne d'une baisse de  $\epsilon'$  de l'ordre de 40%. Il y a 20% d'air en plus dans le papier 220  $\mu\text{m}$  que dans celui de référence (Tableau 15).

On voit aussi que les barres d'erreurs sont très grandes sur la Figure 122. Cela n'est dû qu'à l'échelle choisie pour bien observer la différence entre les papiers avec et sans greffe. Les barres d'erreur sont équivalentes à celles présentées tout au long de nos études.

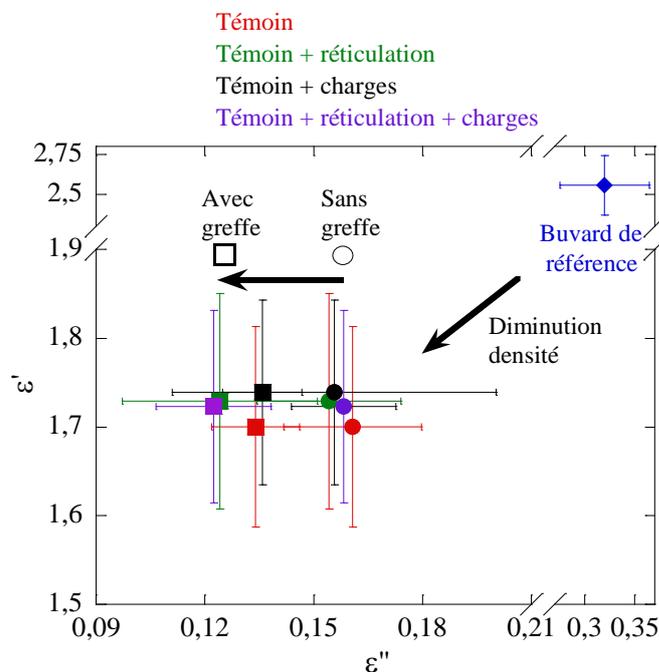


Figure 122. Permittivité relative réelle en fonction de la permittivité relative imaginaire des papiers fabriqués sur une chaîne de production industrielle sans (cercles) et avec (carrés) greffe comparée au buvard de référence à 40% d'humidité, 20°C et 930 MHz.

On s'intéresse, dans un premier temps, aux papiers n'ayant pas subi de greffe d'acides benzoïques. On observe très peu de différence entre les permittivités relatives imaginaires du papier témoin et de ce même papier réticulé ( $\epsilon''_{\text{témoin}} = 0,16 \pm 2.10^{-2}$ ,  $\epsilon''_{\text{témoin+réticulation}} = 0,155 \pm 2.10^{-2}$ ). Comme nous l'avons observé précédemment, on a diminué les pertes de l'ordre de 10% (chapitre 4, partie III.). Par ailleurs, contrairement à ce qui était prévu, nous observons une très faible diminution de la permittivité relative imaginaire du papier chargé ( $\epsilon''_{\text{témoin}} = 0,16 \pm 2.10^{-2}$ ,  $\epsilon''_{\text{témoin+charges}} = 0,155 \pm 4.10^{-2}$ ). Il existe deux raisons possibles à ce résultat :

- La fabrication industrialisée du papier chargé est différente de celle que nous avons présentée dans le chapitre 3. En conséquence ce n'est pas le même papier que nous avons mesuré précédemment et l'impact des charges n'est pas le même que prévu.
- La densité du papier témoin (22% de cellulose) est deux fois plus faible que celle du buvard de référence (40% de cellulose). Ainsi, la réduction des pertes apportées par les charges sont moins importantes dans le nouveau papier que dans l'ancien. La réduction de la densité a certes diminué les pertes totales mesurées mais elle a aussi diminué l'impact de la méthode que nous avons mise en place pour réduire ces mêmes pertes.

Finalement, le papier résultant des trois effets présente des résultats similaires aux trois précédents car si peu d'effets ont été observés sur le papier peu dense réticulé et sur le papier peu dense chargé, il est normal que les deux effets cumulés n'apportent que peu de variations sur les pertes du papier peu dense réticulé et chargé.

Dans un second temps, intéressons-nous aux papiers greffés. Comme on peut le voir les permittivités relatives imaginaires des papiers avec greffe sont inférieures à celles des papiers sans greffe. Par exemple pour le témoin on passe de  $\epsilon'' = 0,16 \pm 2.10^{-2}$  à  $0,13 \pm 1.10^{-2}$ , soit une baisse de l'ordre de 20%. Un effet similaire est noté pour les trois autres types de papiers. Ces résultats sont cohérents avec ceux que nous avons observés sur les papiers en laboratoire mais d'une ampleur diminuée (donc de 60 à 20%). De même que pour les charges, réduire la quantité de cellulose a diminué l'impact du greffage d'acides benzoïque sur les pertes des papiers.

En conclusion, l'industrialisation de la fabrication des papiers, parce qu'elle change leur méthode de fabrication, a quelque peu réduit les améliorations que nous avons pu observer au niveau du laboratoire notamment sur les charges. De plus, nous avons constaté que diminuer la densité des papiers a permis de réduire les pertes d'un facteur deux, mais que malheureusement réduire la quantité de cellulose diminue drastiquement l'impact des méthodes que nous avons présenté dans notre étude. Moins il y a de cellulose, moins les effets des charges ou de la greffe, par exemple, sont visibles sur nos échantillons. Globalement entre notre papier buvard et notre papier témoin greffé et chargé nous avons divisé les pertes par 2,5 ( $\epsilon''_{ref} = 0,32 \pm 4.10^{-2}$ ,  $\epsilon''_{témoin} = 0,13 \pm 2.10^{-2}$ ). Ainsi, l'eau est un problème extrêmement important en RF, car nous avons montré qu'elle peut être à l'origine de près de 90% des pertes des papiers (chapitre 3, partie III). Afin de les réduire on peut soit diminuer le taux de cellulose, soit protéger et bloquer la cellulose. Cependant les effets se contrebalancent et moins il y a de cellulose, moins les techniques de protection et de blocage auront un effet sur les pertes des papiers. Ainsi, suivant le type d'échantillon que nous souhaitons étudier, il s'agira de faire un compromis entre le taux d'air et les diverses techniques appliquées sur le papier. Par exemple, nous avons évalué que les techniques testées peuvent réduire les pertes d'un papier avec 80% d'air de l'ordre de 20% (comme ici). Un papier avec un taux d'air de 36% (papier 70  $\mu\text{m}$ , cf. Tableau 15) pourra présenter des pertes diminuées de près de 80% en lui ajoutant des charges, le réticulant et le greffant. On pourrait quasiment contrebalancer la contribution de l'eau aux pertes.

Nous avons effectué la même étude en THz. Les résultats étant similaires sur toute la bande de fréquence (0,2 - 1,5 THz) nous ne présentons les résultats comparés au buvard de référence qu'à 650 GHz à 40% d'humidité et 20°C (Figure 123) car aux autres fréquences les résultats sont comparables (cf. annexe 5, Figure 162 et Figure 163).

Si on regarde les effets sur les pertes du papier de la réticulation, de l'ajout de charges et de la greffe sur le buvard témoin (cercle rouge), ils sont tous négatifs. Que les papiers soient fabriqués en laboratoire ou industriellement, nous ne parvenons pas à diminuer les pertes du papier témoin.

En THz, nous nous attendions à ce type de résultats pour la réticulation et le greffage, mais pas pour les charges. Malheureusement, comme nous l'avons dit en RF, réduire la quantité de cellulose dans le papier a réduit l'impact sur la réduction des pertes des charges de  $\text{CaCO}_3$ .

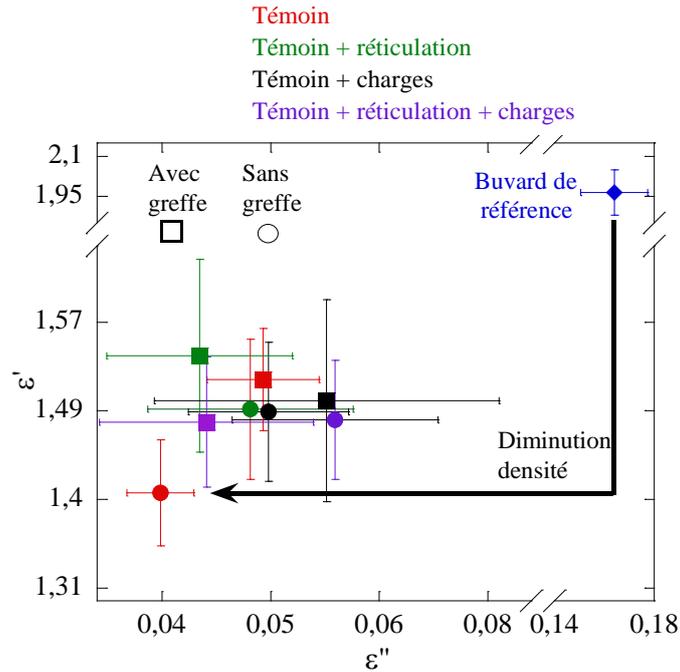


Figure 123. Permittivité relative réelle en fonction de la permittivité relative imaginaire des papiers fabriqués sur une chaîne de production industrielle sans (cercles) et avec (carrés) greffe comparés au buvard de référence à 40% d'humidité, 20°C et 650 GHz.

Cependant, le papier témoin (78% d'air) présente en THz des pertes véritablement plus faibles que celle du buvard de référence (60% d'air). On a divisé la permittivité relative imaginaire du buvard par quatre ( $\epsilon''_{\text{ref}} = 0,16 \pm 1.10^{-2}$ ,  $\epsilon''_{\text{témoin}} = 0,037 \pm 4.10^{-3}$ ). L'effet induit par l'augmentation du taux d'air dans le buvard a été bien plus important en THz qu'en RF. En effet,  $\epsilon'_{\text{buvard}} = 1,95 \pm 10^{-1}$  a été lui aussi diminuée de 30% :  $\epsilon'_{\text{témoin}} = 1,4 \pm 10^{-1}$ .

Nous n'avons pas pu tester toutes les méthodes en laboratoire sur une ligne de production industrielle. Nous pourrions certainement réduire encore plus les pertes des papiers en diminuant la taille des fibres de cellulose au sein du papier ou en le mélangeant aux fibres d'HDPE. Malheureusement ces techniques ne sont pas aussi simples à adapter depuis le laboratoire que celles présentées ici.

En conclusion, en THz et en RF, il faut choisir entre diminuer le taux de cellulose et appliquer les diverses techniques présentées précédemment afin d'obtenir le matériau le plus adapté à nos besoins. Suivant le type d'application visé, on peut utiliser le papier buvard de référence, mais dans ce cas il va falloir lui appliquer divers changements afin de diminuer ses pertes. Sinon un moyen efficace est de diminuer le taux de cellulose du papier, mais cela va réduire l'impact des techniques pour réduire les pertes.

Dans le cas où l'utilisateur souhaiterait limiter les interventions sur le papier buvard, tout en conservant ses caractéristiques physiques (car augmenter le taux d'air diminue la résistance physique du papier), alors nous souhaitons proposer une alternative en RF pour utiliser le papier dans son état actuel comme substrat pour des lignes de transmission.

## V. Exemples de dispositif visant à réduire l'influence des pertes des matériaux cellulosiques

Nous avons présenté et analysé diverses méthodes physico-chimiques afin de réduire les pertes diélectriques des matériaux cellulosiques. Ces études ont été menées dans le but de fabriquer des substrats pouvant avoir des applications en RF et THz.

Cette partie tente de résoudre le problème par d'autres moyens. Au lieu de chercher à améliorer le matériau lui-même, nous avons cherché à optimiser le dispositif en employant le matériau "en l'état", pour l'utiliser dans les meilleures conditions. Nous avons vu l'impact dramatique de l'eau sur les propriétés diélectriques du matériau papier. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la mesure et à la prédiction de l'effet de l'eau sur des lignes de transmission. Puis dans un second temps, nous tenterons de limiter l'influence de l'humidité de l'air sur les performances des lignes en jouant sur leurs morphologies.

### V.1. Fabrication et mesures de lignes de transmissions

#### V.1.1. Le dépôt d'encre conductrice

Dans cette étude, nous serons amenés à étudier des lignes de transmission fabriquées à partir de substrat papier. Sur ces substrats sera déposée une encre conductrice. Le dépôt est obtenu par une technique de sérigraphie (Figure 124, tiré de [173]). Cette technique, qui repose sur le principe de pochoirs, est une méthode d'impression à plat. Le papier posé sur un cadre est obstrué selon un motif prédéfini par une résine photosensible. L'encre que l'on souhaite déposer à la surface du papier est pressée au travers du maillage du motif par une pression obtenue à l'aide d'une racle [173]. L'encre est ensuite recuite à 150°C pendant 1h.

L'encre conductrice déposée sur les lignes est une encre à base d'ions argent. La méthode permet de déposer une encre d'une épaisseur de l'ordre d'une dizaine de micromètres (mesurée par palmer électronique, précision centième de millimètre). La résistivité de cette encre a été évaluée à  $3,5 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ , mesurée par la méthode des quatre pointes et par mesure Van der Pauw.

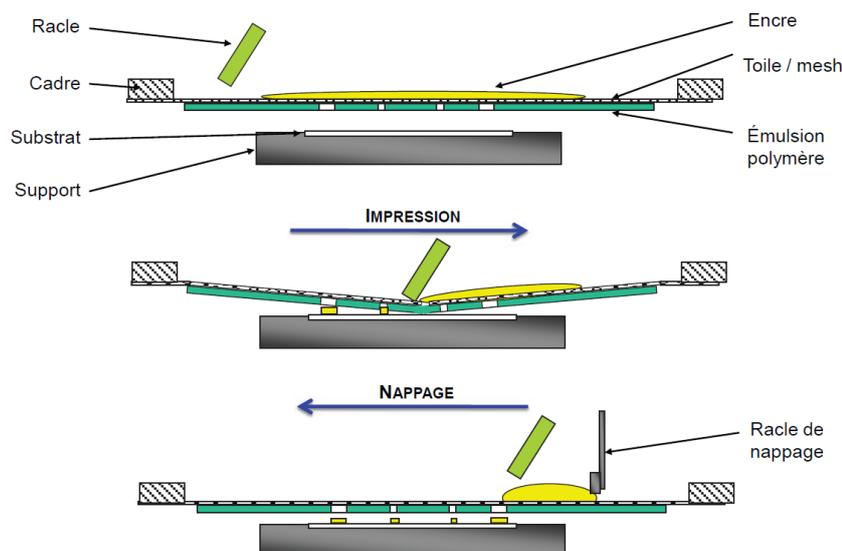


Figure 124. Technique d'impression par sérigraphie. [173]

### V.1.2. Banc de caractérisation

Les lignes de transmission fabriquées seront ensuite mesurées en étant placées entre deux mors d'un banc de test reliés à un VNA. Ces deux mors permettent de s'affranchir de l'utilisation de connecteur SMA, difficile à placer sur des substrats papiers. Les mors vont enserrer le papier de part et d'autre et permettre une mesure fréquentielle en RF des lignes de papiers. Le banc de test employé est un banc de test Wiltron 3680K (Figure 125) compatible avec le VNA Anritsu 37369 A. Cette méthode est simple et efficace. Cependant elle entraîne malheureusement des difficultés car elle ne permet pas de reproduire l'accès aux différentes lignes mesurées. La façon dont on place les lignes de papier va donc être sensiblement changée lors des diverses mesures. Pour un substrat de papier suffisamment solide cela peut suffire mais nous verrons que pour certains autres substrats cela entraîne des erreurs très importantes.

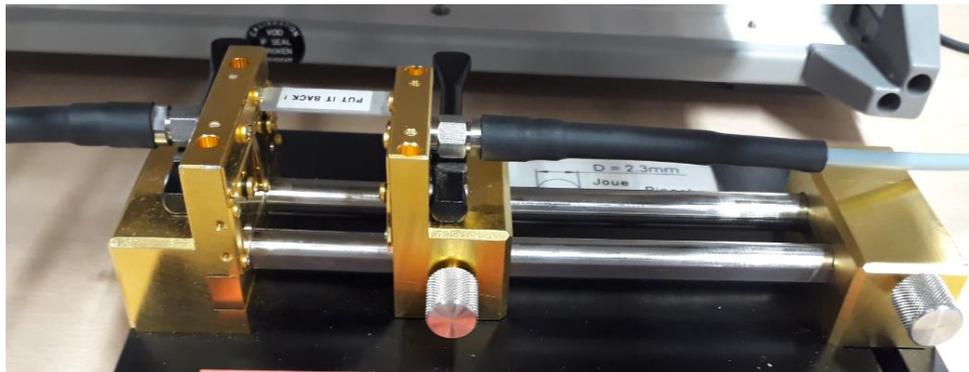


Figure 125. Banc de test Wiltron 3680K.

## V.2. Lignes de transmission sur buvard

Pour cette étude, nous avons choisi d'utiliser un dispositif simple et très connu en RF : une ligne de transmission microstrip. Le but de cette partie est de déterminer les caractéristiques et le comportement de lignes faites en papier buvard en fonction du taux d'humidité (40% et 0%).

En nous servant des résultats du chapitre 3, nous avons déterminé les propriétés diélectriques du substrat papier dans les deux conditions d'état qui nous intéressent (40% et 0% d'humidité). Les propriétés calculées du papier buvard dans ces deux conditions, et à 930 MHz et 2,48 GHz sont présentées dans le Tableau 52.

Tableau 52. Tableau récapitulatif des propriétés diélectriques du buvard en fonction de l'humidité et de la fréquence.

Humidité	0% H <sub>2</sub> O		40% H <sub>2</sub> O		
	Fréquence	930 MHz	2,48 GHz	930 MHz	2,48 GHz
$\epsilon'$		1,95	2	2,47	2,36
$\epsilon''$		0,08	0,10	0,37	0,32
Taille des lignes (mm) (W)		1,55	1,55	1,35	1,35
$\tan(\delta)$		0,041	0,05	0,15	0,135

Deux lignes ont été conçues pour fonctionner à 40% d'humidité ou à 0% d'humidité. Par simulation, nous avons déterminé les deux largeurs de lignes dont la taille a été choisie pour

présenter une impédance de  $50 \Omega$  : les largeurs des lignes ( $W$ ) sont donc respectivement de 1,35 et 1,55 mm pour 40% et 0% d'humidité. Le schéma des lignes est présenté sur la Figure 126.

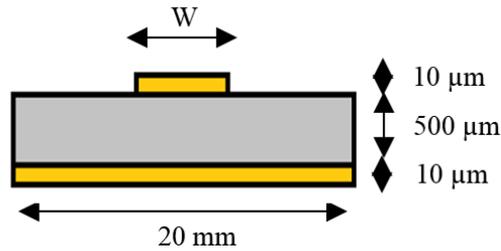


Figure 126. Schéma des lignes de transmissions

La ligne et le plan de masse ont été déposés par sérigraphie sur un substrat de papier buvard de 500 micromètres d'épaisseur (cf. chapitre 4, partie V.4.1.).

La longueur des lignes variait entre 6, 0,5, 2 et 2,5 cm. La première dimension a été utilisée pour les mesures TDR (Time Domain Reflectometer) que nous présenterons ensuite. Les trois dernières dimensions ont permis d'extraire, après mesures sur VNA, les paramètres des lignes.

La mesure TDR permet d'évaluer la réponse des lignes de transmission à une impulsion de courant. Cette impulsion a été envoyée à travers nos deux types de ligne (humide à 40% et sèche). La réponse à l'excitation des échantillons est présentée sur la Figure 127.

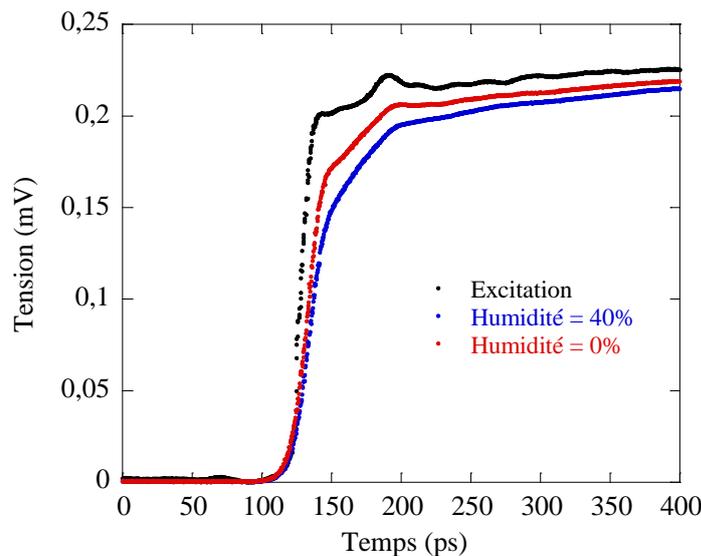


Figure 127. Réponse indicielle d'une ligne humide à (40% d'humidité,  $w = 1,35 \text{ mm}$ ) et d'une ligne sèche (0% d'humidité,  $w = 1,55 \text{ mm}$ ).

La Figure 127 présente la réponse typique d'une ligne de transmission à un front de montée de durée 44,4 ps. Le temps de réponse de la ligne de transmission sèche est de 4,4 ps plus grande que celle de l'excitation (48,8 ps). La ligne humide, quant à elle, a besoin d'encre 4,4 ps de plus (53,2 ps).

Les deux réponses dépendent des pertes de la ligne, elles-mêmes dépendantes du taux d'humidité. Plus la ligne sur papier est dans un environnement humide, plus les pertes seront grandes et donc le temps de montée long. Le taux d'humidité a un impact certain sur les pertes des lignes de transmission, et par conséquent sur leurs comportements. On a montré ici qu'une ligne dans une atmosphère humide moyenne (40% d'humidité) nécessitait deux fois plus de

temps pour répondre à un échelon de tension qu'une même ligne conçue pour fonctionner dans une atmosphère sèche.

Afin d'évaluer, avec une meilleure sensibilité, l'impact de l'humidité sur les lignes sèches et humides, nous avons cherché à déterminer avec plus de précision les paramètres ( $\alpha$  et  $\beta$ ) des deux lignes dans leurs environnements respectifs en fonction de la fréquence.

La partie réelle,  $\alpha$  (Np/m), et la partie imaginaire  $\beta$  (rad/m), respectivement définies comme l'atténuation et la phase de rotation de la ligne sont les caractéristiques des lignes de transmission que nous cherchons à déterminer. Pour cela nous avons appliqué la méthode des deux lignes (aussi appelée LL) [174].

Cette méthode, consiste, d'abord, à mesurer en transmission (de 500 MHz à 5 GHz) une même ligne à deux tailles différentes (2 cm et 2,5 cm). En faisant cela on est capable de retirer l'influence des entrées des câbles SMA (Banc de test Wiltron ici) par « de-embedding ».

En complétant ces mesures « de-embedées » par la mesure, sur chaque port, d'une ligne ouverte de 0,5 cm (reflect), on est ensuite capable de déterminer les caractéristiques des deux lignes :  $\alpha$  et  $\beta$  (méthode LL).

La Figure 128, présente les résultats des mesures des lignes humides et sèches (traits continus pour la ligne humide et discontinus pour la ligne sèche), en fonction de la fréquence, comparés aux résultats des simulations à 930 MHz et 2,48 GHz (points pour la ligne modélisée dans l'état humide et points non remplis pour la ligne modélisée dans l'état sec). Les mesures ont été obtenues en suivant le protocole décrit ci-dessus pour deux états d'humidité des lignes (40% et 0%). Les résultats des simulations des lignes ont été obtenus à 930 MHz et 2,48 GHz uniquement (étant les seules fréquences dans la bande étudiée où nous connaissons précisément les propriétés des substrats papiers humides).

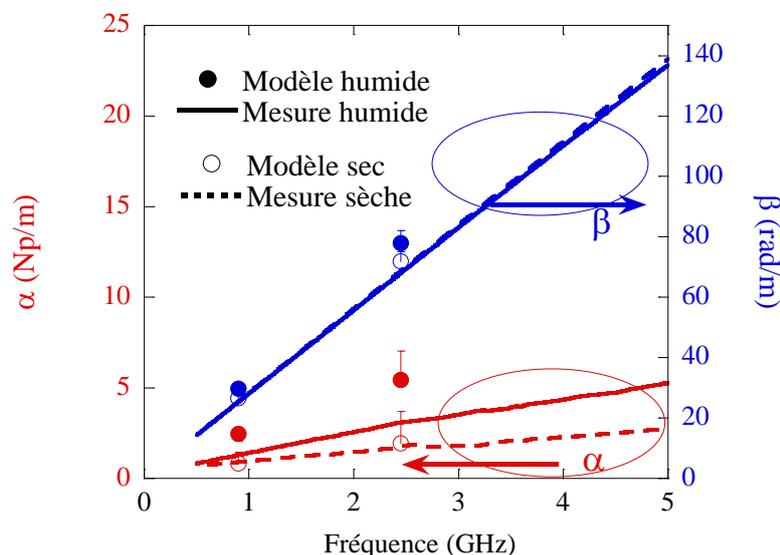


Figure 128. Propriétés des lignes simulées (points) et mesurées (lignes) entre 0,5 et 5 GHz.

On s'intéresse tout d'abord aux mesures :

On peut associer de façon schématique, le paramètre  $\alpha$  aux pertes des lignes et le paramètre  $\beta$  à leurs permittivités relatives réelles. Pour une étude qualitative cela suffit. Afin d'extraire les paramètres  $\epsilon'$  et  $\tan(\delta)$  du substrat, cela suppose de faire des hypothèses que nous ne pouvons pas faire étant donné la non reproductibilité des accès des différentes ligne mesurées (cf. chapitre 4, partie IV.1.2.).

On observe dans un premier temps, que les caractéristiques des lignes varient en fonction de la fréquence. Lorsque celle-ci augmente,  $\alpha$  et  $\beta$  des lignes mesurées croissent ce qui est parfaitement cohérent avec la théorie.

Le paramètre mesuré  $\alpha$  des lignes de transmission humide croît plus vite et plus haut ( $\alpha_{\text{humide mesuré}} = 3 \pm 10^{-4}$  à 2,48 GHz et  $\alpha_{\text{humide mesuré}} = 5 \pm 10^{-4}$  à 5 GHz) que celui des lignes sèches ( $\alpha_{\text{sec mesuré}} = 2 \pm 10^{-4}$  à 2,48 GHz et  $\alpha_{\text{sec mesuré}} = 2,5 \pm 10^{-4}$  à 5 GHz). Cette observation est en accord avec les résultats que nous avons obtenus pour les mesures TDR. Les lignes humides présentent, à priori, plus de pertes que les lignes sèches.

Le  $\beta$  des lignes mesurées présente des valeurs semblables pour les deux types d'environnement dans lesquels se trouvent les lignes ( $\beta_{\text{humide et sec}} = 70 \pm 10^{-4}$  à 2,48 GHz et  $\beta_{\text{humide et sec}} = 140 \pm 10^{-4}$  à 5 GHz).

Ces résultats montrent l'impact important de l'eau sur les caractéristiques d'une ligne de transmission. En effet, une ligne de même taille présentera entre 0% et 40% d'humidité, des pertes deux fois plus élevées.

On s'intéresse ensuite à la comparaison des mesures avec les simulations :

Les lignes sèches mesurées (traits discontinus) sont en bonne concordance avec les modélisations (cercles) ( $\alpha_{\text{sec mesuré}} = 2 \pm 10^{-4}$  à 2,48 GHz et  $\alpha_{\text{sec simulé}} = 2 \pm 1$  à 2,48 GHz). En effet, les traits discontinus bleu ( $\beta$ ) et rouge ( $\alpha$ ) sont parfaitement ajustés par les cercles respectivement bleu et rouge.

Les mesures du  $\beta$  des lignes humides (points bleus) sont eux aussi en accord avec la modélisation (points bleus) ( $\beta_{\text{humide mesuré}} = 70 \pm 10^{-4}$  à 2,48 GHz et  $\beta_{\text{humide simulé}} = 80 \pm 5$  à 2,48 GHz). Cependant, les mesures de  $\alpha$  (traits continus rouges) avec les modélisations à 930 MHz et 2,48 GHz (points rouges) ne sont pas en accord ( $\alpha_{\text{humide mesuré}} = 3$  à 2,48 GHz et  $\alpha_{\text{humide simulé}} = 6 \pm 1$  à 2,48 GHz). Nous avons, en effet, prévu des valeurs de  $\alpha$  deux fois plus élevées que celles mesurées.

Lors des simulations préalables nous avons prévu un papier buvard constitué de 40% de cellulose (buvard de référence). Lors de la fabrication des lignes, le taux de matière cellulosique mesuré dans ces lignes était en réalité de 35%. A cause de cette différence trois effets apparaissent :

- moins de cellulose, entraîne une quantité d'eau absorbée plus faible par le papier, et donc des pertes moindres (10% d'erreur),
- plus d'air, entraîne une diminution des propriétés diélectriques du papier (15% d'erreur),
- les lignes ayant été conçues pour des taux de cellulose plus élevés, elles ne sont plus parfaitement adaptées à une impédance 50  $\Omega$ . L'extraction des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  des lignes ne prenant pas en compte la désadaptation, les pertes simulées prévoient donc plus de pertes que celles mesurées (10% d'erreur).

L'action conjointe de ces trois effets propose une barre d'erreur augmentée de près de 35%. Cette erreur, si on la reporte sur nos résultats de mesure comparés aux simulations explique une partie des écarts obtenus. Ces causes peuvent donc, en partie, expliquer pourquoi la simulation de la ligne humide prédit plus de pertes que celles mesurées.

En conclusion, nous avons montré dans le chapitre 3, partie II, 1, le fort impact de l'humidité sur les pertes du matériau papier. En TDR, nous avons montré qu'une ligne de transmission fonctionnant dans une atmosphère sèche ou humide peut présenter un temps de réponse deux fois plus long. De plus, les mesures des paramètres des lignes ont montré qu'entre une ligne séchée et une ligne humide, les pertes peuvent aller jusqu'à être deux fois plus grandes

(@ 40%). Comme attendu, l'eau, en plus d'impacter fortement les pertes du substrat papier influe sur les dispositifs fabriqués avec.

A cette conclusion nous pouvons adopter deux types de conduite :

- Trouver des moyens contournés d'utiliser les papiers dans leurs conditions actuelles,
- ou utiliser les connaissances acquises lors des divers tests pour protéger/bloquer/améliorer le papier.

Nous n'avons pu tester de substrat modifié par nos techniques pour fabriquer des lignes de transmission à plus faibles pertes. Cependant, le paragraphe suivant va se concentrer sur la fabrication et les tests d'une méthode alternative pour utiliser les papiers actuels en tant que lignes de transmissions.

### V.3. Lignes suspendues

Nous avons vu que le papier utilisé tel que, comme substrat pour des lignes de transmission posait, le problème lié à l'humidité et aux propriétés intrinsèques du papier. Le papier est un matériau souple, imprimable et facilement mis en œuvre. En utilisant ces caractéristiques, nous avons mis au point un nouveau type de lignes de transmission. Une ligne de papier suspendue dont les caractéristiques devraient être largement meilleures que celles mesurées précédemment.

La conception de celles-ci est décrite sur la Figure 129.

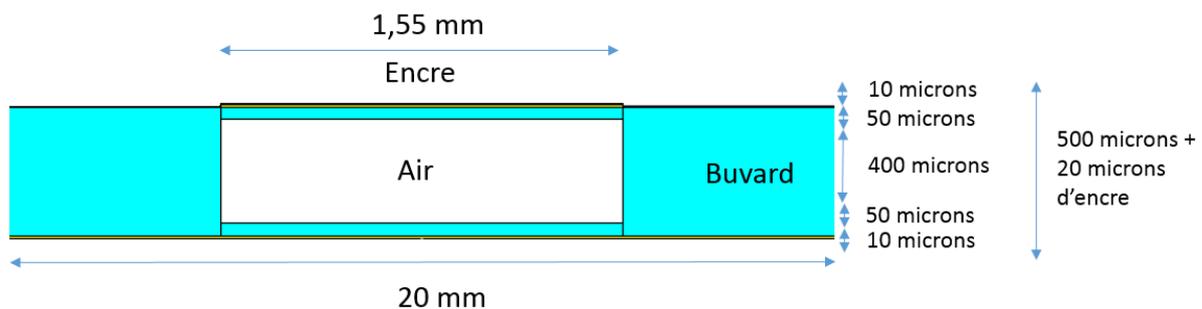


Figure 129. Schéma de la ligne suspendue.

Le substrat papier enferme une cavité d'air placée sous une ligne de 1,55 mm de large. L'encre, d'une dizaine de micromètres, est sus-jacente à une couche de 50 micromètres de buvard qui elle-même est théoriquement au-dessus de 400 micromètres d'air. Cette cavité est fermée par 50 autres micromètres de buvard sur laquelle a été déposée la ligne de masse de 50 micromètres. La ligne fait 20 millimètres de largeur. On a donc fabriqué une ligne de transmission où sous la ligne elle-même se trouve 50 micromètres de papier et 400 micromètres d'air. La cavité d'air est ensuite refermée par 50 autres micromètres de papier buvard de référence.

Pour fabriquer cette ligne nous avons fabriqué deux papiers de 50 micromètres d'épaisseurs et deux papiers de 400 micromètres (Figure 130). Nous avons ensuite déposé un ligne d'encre conductrice sur une face d'une des feuilles de 50 micromètres selon la méthode décrite en chapitre 1, partie V.4.1. Sur l'autre feuille de même taille nous avons complètement recouvert la surface d'encre conductrice pour fabriquer la masse de la ligne. Les deux feuilles de 50 micromètres ont été collées avec une colle PVA (poly vinyle acrylate) de chaque côté des

deux feuilles plus épaisses séparées par un trou de 1,55 micromètre correspondant à la largeur de la ligne d'encre déposée. Afin de conserver l'intégrité de la feuille lors de la fabrication de la ligne, le trou était bouché par une tirette plastique qui a ensuite été retirée à la fin de l'assemblage.

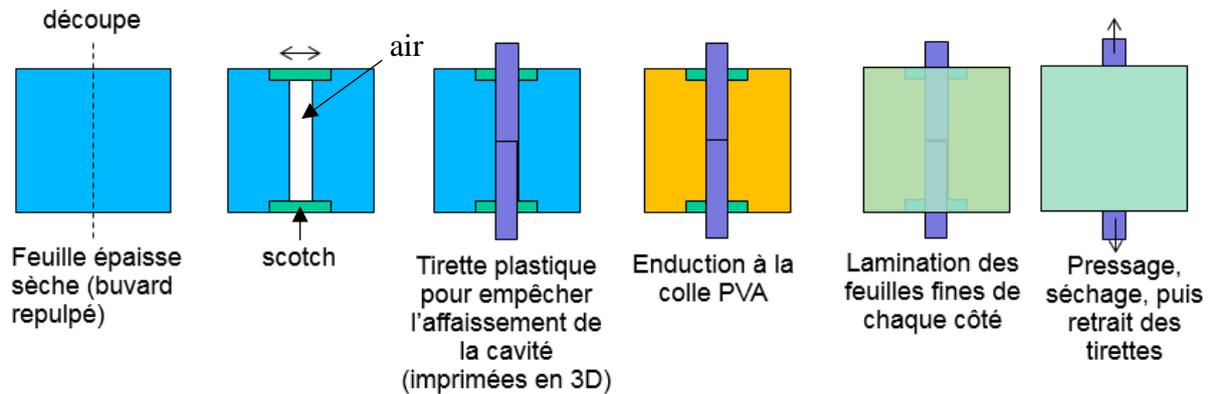


Figure 130. Fabrication des lignes suspendues.

Les photo des lignes recto, verso et transversales sont présentées sur la Figure 131.

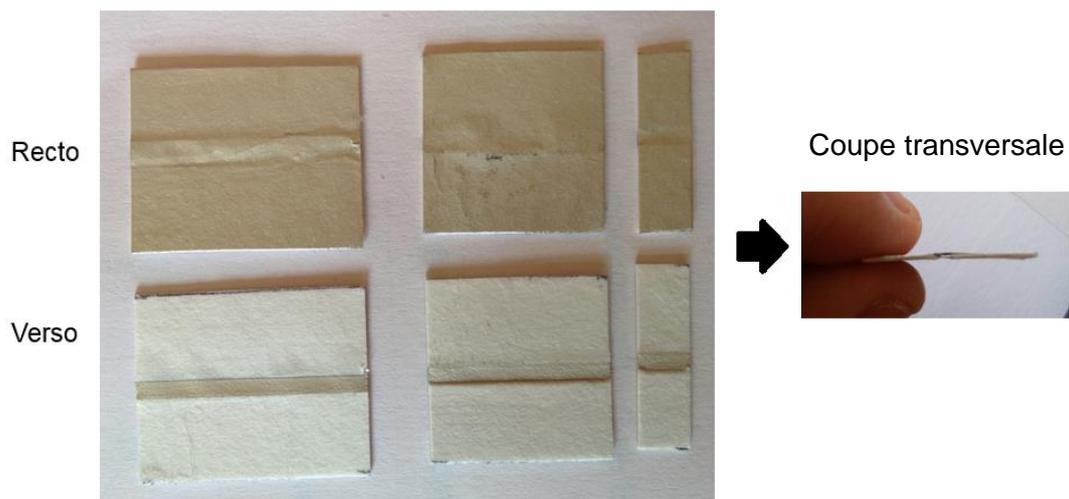


Figure 131. Lignes suspendues en vue recto, verso et transversale.

Comme nous pouvons le voir sur la coupe transversale (Figure 131) il y a bien de l'air sous la ligne. Ainsi les pertes mesurées par VNA devraient être largement inférieures à celles d'une ligne faite entièrement de papier buvard.

La fragilité de la structure empêche tout ajout de connecteurs de bord de carte SMA. Nous avons donc mesuré ces lignes en utilisant le même dispositif que précédemment, le Banc de test Wiltron (chapitre 1, partie V.4.2).

Malheureusement, la non reproductibilité des accès, et l'écrasement de la ligne centrale lorsqu'on referme les mors, entraînent des erreurs de reproductibilités des mesures. L'extraction des caractéristiques des lignes ainsi mesurées donne des résultats trop variables et différents.

En conclusion, les mesures des lignes suspendues ont souffert de la non reproductibilité des accès. Le banc de tests Wiltron endommage trop les entrées des ports pour permettre d'extraire correctement les caractéristiques des lignes. Nous n'avons pas pu extraire les caractéristiques de la ligne suspendue avec la méthode employée.

Afin de corriger ce problème, des lignes constituées, aux entrées des ports SMA, de substrat rigide sont en cours de fabrication. Nous espérons qu'en réduisant les erreurs dues à l'écrasement des lignes, nous serons capables de mesurer des caractéristiques de ligne de bien meilleures qualités que celles des lignes totalement faites en papiers buvard.

## VI. Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons présenté diverses méthodes et techniques afin de réduire les pertes dans les matériaux cellulosiques.

Afin de réduire les pertes dues à l'eau nous avons protégé le papier et bloqué les sites alcools de la cellulose. En RF, l'imprégnation d'huiles liquides ou de paraffine solide a permis de réduire les pertes mesurées de l'ordre de 50%. Cependant ces techniques se sont révélées non concluantes en THz à cause des trop fortes permittivités des huiles dans le domaine de fréquence étudié. Le blocage des sites alcools a été autant concluant qu'avec les huiles en RF : en greffant du PS ou des acides benzoïques nous avons été capables de diminuer les pertes de 70%. Malheureusement, en THz encore, les pertes dues à l'humidité sont, comparativement à celles dues à la cellulose, trop faibles pour permettre d'observer une amélioration des propriétés des papiers. Nous ne pouvons donc pas conclure sur l'effet des greffes sur les pertes dues à l'eau.

Par ailleurs nous avons tenté de diminuer les pertes intrinsèques du papier, c'est-à-dire celles de la cellulose. Dans ce cas en RF et THz, mélanger les fibres de cellulose avec des fibres faites en HDPE a montré des résultats concluants. Cependant, comme avec les huiles, les propriétés diélectriques des papiers fabriqués avec des fibres de cellulose et de verre ont montré des résultats inverses car les pertes des fibres de verre présentaient des pertes trop importantes en THz. Enfin, ni la réticulation, ni la fluoration des fibres de cellulose n'ont apporté, tant en RF qu'en THz, de véritable amélioration des pertes des papiers.

Nous avons ensuite étudié des papiers fabriqués sur une ligne de production industrielle. Nous avons montré que les techniques qui fonctionnaient au laboratoire n'avaient plus les mêmes impacts à un niveau industriel. Par exemple, les résultats du chapitre 3 n'ont pas pu être vérifiés sur les papiers chargés car ils avaient été fabriqués d'une manière différente et car nous nous sommes aussi aperçus que réduire les pertes des papiers en diminuant leurs densités était une très bonne idée, mais que malheureusement, réduire la quantité de cellulose dans un papier entraîne du même temps une diminution de l'impact de nos méthodes pour réduire les pertes. La greffe d'acide benzoïque ou l'introduction de charges n'ont alors que faiblement diminué les pertes de papier peu denses.

Ainsi, afin de réduire les pertes dans les papiers il existe en réalité deux méthodes :

- Diminuer la densité du papier en augmentant le taux d'air et en diminuant le taux de cellulose (qui apporte la plupart des pertes intrinsèques et augmente celles dues à l'humidité),
- appliquer les diverses méthodes que nous avons présentées et qui permettaient de diminuer les pertes entre 10 et 90%.

Nous avons finalement montré que les fortes pertes en RF dues à l'humidité impactaient fortement les applications. Des lignes de transmission faites avec un substrat buvard ont montré qu'un substrat à 40 % d'humidité nécessitait presque deux fois plus de temps pour répondre à un échelon de tension comparé à la même ligne séchée. De même, les caractéristiques physiques des lignes extraites ont montré que les lignes humides étaient deux fois plus dispersives que les lignes sèches.

Pour s'affranchir de ce problème, nous avons présenté un design de ligne de transmission dont nous n'avons modifié ni la cellulose ni la densité du papier. Malheureusement les mesures de ces lignes suspendues n'ont pas pu être analysées car les lignes étaient trop fragiles pour la méthode employée. Il s'agira de fabriquer des lignes identiques mais plus robustes qui seront étudiées dans un projet ultérieur.



# **Conclusion générale**



## Conclusion générale

Les papiers sont des matériaux dont l'attrait scientifique et applicatif a été décuplé ces dernières années. En effet quand on recherche un matériau biodégradable et biosourcé, on se tourne naturellement vers les matériaux cellulosiques. Leur souplesse, leurs facilités de mise en œuvre, leur imprimabilité, et la quantité quasiment inépuisable de cellulose, a projeté ce matériau au centre de nombre d'études scientifiques.

Cependant, dans le domaine des hautes fréquences, et particulièrement dans celui des RF et THz, dont cette étude fait l'objet, les paramètres diélectriques des papiers ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) et notamment ses pertes sont actuellement importantes. Par exemple, à 930 MHz  $\epsilon_{\text{buvard}} = 2,6 - i.0,3$  et à 1 THz  $\epsilon_{\text{buvard}} = 2 - i.0,1$ . Ces paramètres sont très largement supérieurs (de l'ordre de 10 à 100 fois plus) à ceux des matériaux couramment employés en RF (Rogers, PTFE) ou en THz (HDPE, PTFE). Ainsi, ces pertes limitent les performances de la plupart des applications utilisant les matériaux cellulosiques [4]–[6]. Afin de pouvoir développer l'utilisation de ces matériaux dans ces domaines de fréquence, il faut donc en améliorer les propriétés diélectriques. L'objet de cette étude était donc principalement de déterminer l'origine des pertes dans les papiers, et de proposer des solutions pour les réduire.

Le papier est en réalité un matériau extrêmement complexe composé de cellulose, d'air, d'eau, de charges, de liants et d'autres adjuvants pour améliorer son imprimabilité, son opacité, son épaisseur, etc... Grâce à des techniques de mesures RF (cavités résonantes) et THz (spectroscopie THz dans le domaine temporel), nous avons étudié séparément l'impact de chacun de ces constituants du papier.

Nous avons déterminé les propriétés diélectriques de la cellulose (aux hautes fréquences ses paramètres valent en moyenne, en RF et THz,  $\epsilon = 3 - i.0,21$ ). La cellulose présente intrinsèquement des pertes très élevées qui sont directement impactantes pour le papier. De plus, en RF, suivant le taux d'humidité ambiante, près de 50 à 90% des pertes des matériaux cellulosiques sont imputables à l'humidité. En THz, nous avons montré que la contribution aux pertes de l'eau était « moindre » qu'en RF mais que, par exemple, pour le plus fort taux d'humidité ambiante testé (80%), elle était tout de même de 50%. Par ailleurs, nous avons montré que la cristallinité et l'ajout de liants, de lignines et d'hémicellulose à la pâte du papier n'impactent pas notablement les propriétés diélectriques des papiers. Par contre, nous avons montré que diminuer la longueur des fibres de cellulose, augmenter le taux d'air et ajouter une quantité de charge spécifique pouvaient permettre de réduire les pertes des papiers. Les modèles de milieux effectifs ont notamment aussi permis de déterminer les pourcentages massiques et volumiques de charges optimaux pour lesquels les pertes des papiers seraient minimales. Par exemple, avec des charges de silice nous pourrions atteindre une diminution des pertes entre 75 % en RF et 60% en THz.

En conclusion, nous avons montré que les trois plus importants facteurs qui contribuent aux pertes des papiers sont :

- La cellulose : ses pertes sont 10 à 100 fois plus importantes que celles des substrats couramment employés,
- l'eau : la cellulose en absorbe très facilement car les sites alcools de la cellulose se lient avec les molécules d' $\text{H}_2\text{O}$ . Elle peut augmenter les pertes mesurées jusqu'à 90% suivant l'humidité ambiante,
- l'air : un papier en est essentiellement constitué (par exemple, 60% d'air dans un buvard) et c'est en réalité la densité qui détermine une bonne part des paramètres diélectriques des papiers, ainsi plus un papier est constitué d'air, plus faibles seront ses pertes.

De plus, en étudiant plus précisément la dynamique de prise en eau des papiers, nous avons été capables, grâce au modèle de milieu effectif de Lichtenecker et Rother ( $k=1$ ), de prédire et de comprendre les origines des pertes dans les papiers en fonction du taux d'humidité en RF et THz.

Une partie de ce travail s'est alors appliquée à déterminer les propriétés diélectriques de de l'eau liée à de la cellulose. Lorsque le papier est placé dans une atmosphère humide, l'eau et la cellulose interagissent. Les molécules d'eau peuvent alors se retrouver sous deux formes principales dans le papier : libre ou liée. L'eau est liée lorsque les molécules d' $H_2O$  ont créé des liaisons hydrogènes avec les molécules d'alcool (dans le cas de la cellulose). En RF, les paramètres de l'eau liée sont connus dans la littérature. En THz cependant, nous avons dû les déterminer en appliquant une rétrosimulation avec le modèle de milieu effectif LR  $k=1$ . Par exemple, à 1 THz les paramètres de l'eau liée à de la cellulose sont les suivants :  $\epsilon' = 3 \pm 0,5$  et  $\epsilon'' = 0,75 \pm 0,25$ . Finalement, à l'aide de ces divers résultats nous avons présenté une étude de deux papiers constitués d'air, de cellulose et de deux types de charge et dont le taux d'humidité variait. Grâce au modèle LR, et à l'extraction préalable de tous les paramètres des matériaux constituant ces papiers, nous avons été capables de prédire de façon très précise l'évolution des paramètres de papiers complexes (cinq composants différents) en fonction du taux d'humidité ambiant.

Dans un second temps, nous avons travaillé sur des techniques et méthodes pour réduire les pertes dans les papiers. Dans ce but, nous avons d'abord proposé des méthodes de protection (diminution de la quantité d'air, et donc d'eau, capable d'interagir avec le papier) du papier vis-à-vis de l'eau (imprégnation d'huile, de paraffine, de glycérol et greffe de chaînes carbonées C16-C18) et des méthodes de blocage (des molécules hydrophobes ont remplacé les liaisons alcools de la cellulose pour empêcher l'eau de créer des liaisons hydrogènes avec le papier) des sites alcools de la cellulose des papiers (greffe de PS, d'acide benzoïque et d'isocyanate) afin de réduire l'impact de l'humidité sur les pertes. En RF surtout nous avons montré que diverses méthodes pouvaient permettre de diminuer les pertes dues à l'eau entre 10 et 70% :

- Imprégnation d'huile (-40%),
- imprégnation de paraffine solide (-50%),
- greffe de C16-C18 (-10%),
- greffe de PS (-70%),
- greffe d'acides benzoïques (-60%).

En THz, nous avons montré que ces diverses techniques entraînaient moins d'effets sur les pertes mesurées. En effet, les pertes dues à l'eau, en comparaison à celles dues au matériaux, étaient trop faibles pour permettre une quantification réelle de l'impact des techniques sur les pertes.

Afin de réduire les pertes dues à la cellulose nous avons testé diverses méthodes (ajout de fibres de PE et de verre, réticulation des chaînes de cellulose et fluoration). Globalement, ajouter des fibres de PE au papier, a permis de réduire les pertes des papiers en RF et THz au détriment de la recyclabilité. Alors qu'en RF ajouter des fibres de verre et réticuler le papier, a permis de réduire quelque peu les pertes, l'effet a soit été nul soit inverse en THz. Enfin, en RF et THz la fluoration de la cellulose n'a donné aucun résultat notable.

Nous avons ensuite transposé certaines de nos techniques (diminution de la densité, insertions de charges, réticulation et greffage d'acide benzoïque) depuis le laboratoire sur une ligne de production industrielle. Cette étude n'a pas donné les effets escomptés, car la transposition a entraîné des changements radicaux de mise en œuvre des papiers : repulpage du buvard, insertions des charges différentes et greffage recto-verso de l'acide benzoïque. Ces changements ont diminué, notamment pour les charges et la greffe d'acide benzoïque, l'impact

des techniques sur la diminution de pertes des papiers. De plus cette étude a mis au jour que le fait de diminuer la densité des papiers pouvait être très intéressant, pour drastiquement diminuer les pertes des papiers, mais qu'elle diminuait aussi la portée de l'impact de nos techniques, car moins il y a de cellulose dans un papier, moins les pertes de la cellulose et de l'eau peuvent être réduites au travers de nos méthodes.

Enfin, dans le but de vérifier l'impact de l'humidité sur les pertes des dispositifs fabriqués en papiers, nous avons comparé les résultats de mesures de lignes de transmission sèches et humides. Nous concluons que, comme prévu, les pertes des dispositifs sont drastiquement impactées par l'eau (temps de réponse d'une ligne deux fois plus long lorsqu'elle est placée dans une atmosphère humide). Afin de les réduire nous avons présenté un nouveau dispositif. En se servant de la facilité de mise en œuvre des papiers, de leur souplesse et de leur imprimabilité, nous avons conçu des lignes à moindres pertes, sans avoir à modifier chimiquement les papiers. Une ligne suspendue, où une cavité d'air a été aménagée sous la ligne de transmission, a été fabriquée. Malheureusement, les résultats des mesures peuvent difficilement être exploités car, à cause de problèmes de tenue mécanique de la ligne, ils ne sont pas reproductibles.

En conclusion, nous avons montré que pour réduire les pertes des papiers il fallait soit modifier la cellulose par divers traitements (dont certains sont facilement applicables sur une ligne de production industrielle à moindre coût), soit diminuer la quantité de cellulose en diminuant la densité des papiers. En procédant ainsi on diminue les pertes intrinsèques de la cellulose et celles dues à l'eau. Cependant, en diminuant la quantité de cellulose, on diminue dans le même temps la portée des techniques présentées pour réduire les pertes des papiers. Par exemple, diviser par deux la quantité de cellulose a divisé par deux le gain sur les pertes de la technique de greffage d'acide benzoïque.

Nos solutions sont en réalité limitées par les applications visées et par le niveau d'industrialisation que l'utilisateur souhaite. Un papier peu dense semble être le meilleur compromis pour réduire les pertes des papiers. Cependant, en diminuant la densité d'un papier on diminue entre autres ses propriétés mécaniques. Pour travailler avec un substrat plus solide on peut alors augmenter sa densité et lui appliquer les diverses techniques que nous avons présentées dans ce travail au détriment du coût, de la recyclabilité, dans certains cas de la flexibilité du papier ou encore de sa facilité de fabrication industrielle.

Afin de poursuivre cette étude nous proposons plusieurs pistes.

Premièrement il faudrait redévelopper des lignes suspendues dont les extrémités seraient plus solides pour améliorer la répétabilité des mesures au VNA. Les lignes suspendues présentent en effet des caractéristiques très prometteuses que nous aurions aimé mesurer. Dans le même ordre d'idée il serait intéressant de mesurer les propriétés de lignes dont les pertes des substrats auraient été réduites par application des méthodes présentées dans cette étude. Nous avons vu qu'augmenter le taux d'humidité dans les lignes pouvait multiplier le temps de réponse par deux. De combien serait-il réduit si l'impact de l'humidité était réduit par le greffage d'acide benzoïque par exemple.

A priori, Torgovnikov [48] a évalué les propriétés diélectriques des hémicelluloses en RF à des valeurs proches de celles de la cellulose. Afin de valider ces mesures il serait intéressant de mesurer des pastilles d'hémicellulose par des techniques, comme les lignes de transmissions résonantes.

Nous avons aussi vu que pour diminuer les pertes des papiers au travers des techniques de protection/blocage de la cellulose vis-à-vis de l'eau et avec les méthodes de réduction des pertes intrinsèques, il fallait conserver un taux de cellulose suffisamment important. Par

conséquent, en mesurant un papier plus dense nous pourrions évaluer, avec plus de recul, l'impact important ou non des techniques sur les pertes des matériaux très cellulosiques. Prenons un papier avec une densité proche ou plus grande que celle de notre buvard de référence. Si on lui greffe des acides benzoïques, qu'on lui insère des charges de silice (à un taux optimal), qu'on lui ajoute suffisamment de polyélectrolytes pour permettre la rétention des charges, qu'on lui associe des fibres de PE et qu'on le mélange à de l'huile de paraffine, il serait alors intéressant de pouvoir évaluer les pertes de ce papier. Effectivement ce type de papier serait couteux, très difficile à recycler et ne serait certainement plus souple ou facile à mettre en œuvre, mais sur un papier suffisamment dense les effets conjoints des diverses techniques proposées pourraient permettre de réduire drastiquement les pertes du papier.

Une autre piste actuellement poursuivie est l'impression de motifs MetaPapier [4] sur les papiers les moins denses. Les MetaPapier sont des papiers sur lesquels sont imprimés des motifs qui filtrent les ondes Wi-Fi. Malheureusement les fortes pertes des papiers diminuent fortement les rendements de ce type d'application. Ayant réduit les pertes des papiers nous évaluons actuellement comment ce type d'application est impacté par la diminution des pertes dans les matériaux cellulosiques

Enfin, une étude issue de la littérature a montré l'impact, semble-t-il intéressant de l'estérification de la cellulose. Il serait intéressant de vérifier et de tester cette méthode qui semble prometteuse en THz. En diminuant les pertes intrinsèques de la cellulose on serait alors certainement plus capable d'observer l'impact des greffes et autres techniques employées pour réduire les pertes dues à l'eau en THz. Cette méthode se rapproche de celle du greffage de polystyrène sur les sites alcool de la cellulose pour bloquer l'accès aux molécules d'eau aux sites alcools des fibres de cellulose. Dans ce travail, nous avons montré que la greffe de polystyrène avait donné de meilleurs résultats que celle d'acide benzoïque. Si ce dernier type de greffe est plus simple à mettre en œuvre et plus écologique, en conservant le même état d'esprit que pour le PS, nous pourrions greffer des polymères, autres que le polystyrène, dont l'origine est biosourcé et qui sont biodégradables. Les pertes des papiers et des matériaux cellulosiques en général pourraient alors être fortement réduites.

## Références

- [1] ‘Champs électromagnétiques. Ce qu’il faut retenir - Risques - INRS’. [Online]. Available: <http://www.inrs.fr/risques/champs-electromagnetiques/ce-qu-il-faut-retenir.html>. [Accessed: 05-Feb-2019].
- [2] A. R. Orlando and G. P. Gallerano, ‘Terahertz Radiation Effects and Biological Applications’, *J. Infrared Millim. Terahertz Waves*, vol. 30, no. 12, pp. 1308–1318, Aug. 2009.
- [3] R. H. Clothier and N. Bourne, ‘Effects of THz Exposure on Human Primary Keratinocyte Differentiation and Viability’, *J. Biol. Phys.*, vol. 29, no. 2–3, pp. 179–185, Jun. 2003.
- [4] F. Debarros, G. Eymin-Petot-Tourtelle, P. Piette, P. Lemaitre-Auger, and T.-P. Vuong, ‘MetaPaper: Cellulose Wallpaper for WiFi and GSM electromagnetic waves filtering’, in *Proceedings of the Large-area Organic & Printed Electronics Convention (LOPE-C), 28-30 June, Frankfurt, Germany, 2011*, pp. 1–5.
- [5] Carath Inès, ‘Modélisation et réalisation d’un système de récupération d’énergie imprimé Caractérisation hyperfréquence des matériaux papiers utilisés.’, Ph, Grenoble Alpes, 2014.
- [6] M. Hamdi, ‘Conception de tags d’identification sans puce dans le domaineTHz’, Ph, Université Grenoble Alpes, 2014.
- [7] MOLITON André, ‘Bases de l’électromagnétisme dans les milieux matériels’, *Librairie Lavoisier*. [Online]. Available: <https://www.lavoisier.fr/livre/electricite-electronique/bases-de-l-electromagnetisme-dans-les-milieux-materiels/moliton/descriptif-9782746209190>. [Accessed: 04-Feb-2019].
- [8] T. Delage, ‘Optimisation du dépôt de films minces de BSTO et de tricouches YBCO/BSTO/YBCO : phénomènes de croissance et d’interfaces, application à la réalisation de composants hyperfréquences accordables’, p. 228, 2003.
- [9] Moliton André, *Applications de l’électromagnétisme dans les milieux matériels - André Moliton - Hermès science publications*.
- [10] L. Zhu, ‘Exploring Strategies for High Dielectric Constant and Low Loss Polymer Dielectrics’, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 21, pp. 3677–3687, Nov. 2014.
- [11] ‘Céramiques diélectriques commandables pour applications micro-ondes : composites à base de titanate de baryum- strontium et d’un oxyde non ferroélectrique. Présentée par Sandrine NENEZ. Online. Available: <https://tel.archivesouvertes.fr/file/index/docid/357879/filename/TheseTNv.pdf> [Accessed: 4-Mar-2016].
- [12] J.-P. Pérez, R. Carles, and R. Fleckinger, *Électromagnétisme : Fondements et applications - Exercices et problèmes résolus*, 4e ed. Paris : Dunod, 2001.
- [13] Coelho, ‘Les diélectriques : Propriétés diélectriques des matériaux isolants’. [Online]. Available: <https://www.youscribe.com/catalogue/livres/savoirs/techniques/les-dielectriques-proprietes-dielectriques-des-materiaux-isolants-2392738>. [Accessed: 05-Feb-2019].
- [14] F. Henn, J. Vanderschueren, J. C. Giuntini, and J. V. Zanchetta, ‘Cooperative or noncooperative dielectric relaxation in ionic solids: A discriminating experimental approach’, *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 5, pp. 2821–2827, Feb. 1999.
- [15] J.-H. Choi and M. Cho, ‘Terahertz Chiroptical Spectroscopy of an  $\alpha$ -Helical Polypeptide: A Molecular Dynamics Simulation Study’, *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 45, pp. 12837–12843, Nov. 2014.
- [16] T. Globus, I. Sizov, and B. Gelmont, ‘Terahertz vibrational spectroscopy of E. coli and molecular constituents: Computational modeling and experiment’, *Adv. Biosci. Biotechnol.*, vol. 04, no. 03, pp. 493–503, 2013.

- [17] M. A. C. Mhd Haniffa, Y. C. Ching, L. C. Abdullah, S. C. Poh, and C. H. Chuah, 'Review of Bionanocomposite Coating Films and Their Applications', *Polymers*, vol. 8, no. 7, p. 246, Jul. 2016.
- [18] 'Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material - Klemm - 2005 - Angewandte Chemie International Edition - Wiley Online Library'. [Online]. Available: <http://onlinelibrary.wiley.com/gaenlomadefr/doi/10.1002/anie.200460587/pdf>. [Accessed: 22-Feb-2016].
- [19] V. V. D. Thi, 'Matériaux composites à fibres naturelles / polymère biodégradables ou non', Ph, Université de Grenoble, 2011.
- [20] R. L. Crawford, *Lignin Biodegradation and Transformation*, 1st edition. New York: John Wiley & Sons Inc, 1981.
- [21] D. M. Updegraff, 'Semimicro determination of cellulose in biological materials', *Anal. Biochem.*, vol. 32, no. 3, pp. 420–424, Dec. 1969.
- [22] 'Cellulose', *Wikipédia*. 14-Nov-2018.
- [23] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, and A. Bohn, 'Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material', *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, vol. 44, no. 22, pp. 3358–3393, May 2005.
- [24] J.-F. Sassi and H. Chanzy, 'Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose', *Cellulose*, vol. 2, no. 2, pp. 111–127, Jun. 1995.
- [25] S. Yamanaka *et al.*, 'The structure and mechanical properties of sheets prepared from bacterial cellulose', *J. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 9, pp. 3141–3145, Sep. 1989.
- [26] Y. Nishi *et al.*, 'The structure and mechanical properties of sheets prepared from bacterial cellulose: Part 2 Improvement of the mechanical properties of sheets and their applicability to diaphragms of electroacoustic transducers', *J. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 6, pp. 2997–3001, Jun. 1990.
- [27] E. J. Vandamme, S. De Baets, A. Vanbaelen, K. Joris, and P. De Wulf, 'Improved production of bacterial cellulose and its application potential', *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 59, no. 1–3, pp. 93–99, Jan. 1998.
- [28] J. Brand, 'Fonctionnalisation chimique des nanocristaux de cellulose par acylation avec les esters de vinyle : impact sur les propriétés de revêtements chargés en nanocellulose', p. 238, Ph, Université de Bordeaux, 2016.
- [29] J. K. Pandey, A. N. Nakagaito, and H. Takagi, 'Fabrication and applications of cellulose nanoparticle-based polymer composites', *Polym. Eng. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 1–8, Jan. 2013.
- [30] C.-M. Shih, Y.-T. Shieh, and Y.-K. Twu, 'Preparation and characterization of cellulose/chitosan blend films', *Carbohydr. Polym.*, vol. 78, no. 1, pp. 169–174, Aug. 2009.
- [31] M. B. and G. Westman, 'Crystalline Nanocellulose - Preparation, Modification, and Properties', *Cellul. - Fundam. Asp. Curr. Trends*, 2015.
- [32] J. R. Kyle Ward, 'Crystallinity of Cellulose and Its Significance for the Fiber Properties', *Text. Res. J.*, Jul. 2016.
- [33] V. Daniels, 'A Study of the Crystallinity of Paper Before and After Conservation', *Pap. Conserv.*, vol. 10, no. 1, pp. 70–72, Jan. 1986.
- [34] 'Positions des atomes dans le nouveau modèle spatial de la cellulose - Meyer - 1937 - Helvetica Chimica Acta - Wiley Online Library'. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/hlca.19370200134>. [Accessed: 21-Sep-2018].
- [35] S. P. Rowland, E. J. Roberts, and J. L. Bose, 'Availability and state of order of hydroxyl groups on the surfaces of microstructural units of crystalline cotton cellulose', *J. Polym. Sci. [A1]*, vol. 9, no. 5, pp. 1431–1440, May 1971.
- [36] S. Park, J. O. Baker, M. E. Himmel, P. A. Parilla, and D. K. Johnson, 'Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance', *Biotechnol. Biofuels*, vol. 3, p. 10, May 2010.

- [37] ‘CAS 8024-50-8 Hemicellulose - BOC Sciences’. [Online]. Available: <http://www.bocsci.com/hemicellulose-cas-8024-50-8-item-1-448086.html>. [Accessed: 20 Feb-2019].
- [38] ‘Lignine : définition de lignine, subst. fém.’, *La langue française*, 01-Feb-2019.
- [39] ‘Papier, bois et forêt’. [Online]. Available: <http://www.lepapier.fr/fabrication.htm>. [Accessed: 14-Feb-2019].
- [40] S. K. Bhaduri, I. N. Ghosh, and N. L. Deb Sarkar, ‘Ramie hemicellulose as beater additive in paper making from jute-stick kraft pulp’, *Ind. Crops Prod.*, vol. 4, no. 2, pp. 79–84, Jul. 1995.
- [41] G. Hu, S. Fu, and H. Liiumaki, ‘Hemicellulose in pulp affects paper properties and printability’, *Appita J. J. Tech. Assoc. Aust. N. Z. Pulp Pap. Ind.*, vol. 66, no. 2, p. 139, 2013.
- [42] N. R. Srivatsa, S. Patnaik, P. Hart, T. E. Amidon, and J. J. Renard, ‘Method for improving brightness and cleanliness of secondary fibers for paper and paperboard manufacture’, US5665205A, 09-Sep-1997.
- [43] Marmara University, Institute of Pure and Applied Sciences, Printing Technologies, Istanbul, Turkey *et al.*, ‘Use of nanoparticle binders for paper coatings: A review’, *J. Graph. Eng. Des.*, vol. 8, no. 1, pp. 39–43, Jun. 2017.
- [44] J. S. Preston, C. Nutbeem, and R. Chapman, ‘Impact of Pigment Blend and Binder Level on the Structure and Printability of Coated Papers’, p. 21, 2012.
- [45] F. T. Ulaby and M. A. El-rayes, ‘Microwave Dielectric Spectrum of Vegetation - Part II: Dual-Dispersion Model’, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, vol. GE-25, no. 5, pp. 550–557, Sep. 1987.
- [46] C. Metaxas and J. L. Driscoll, ‘A Comparison of the Dielectric Properties of Paper and Board at Microwave and Radio Frequencies’, *J. Microw. Power*, vol. 9, no. 2, pp. 79–89, Jan. 1974.
- [47] P. L. Jones and J. Lawton, ‘Comparison of Microwave and Radiofrequency Drying of Paper and Beard’, *J. Microw. Power*, vol. 9, no. 2, pp. 109–115, Jan. 1974.
- [48] G. Torgovnikov, *Dielectric Properties of Wood and Wood-Based Materials*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [49] A. Niembro, ‘Conception et développement de supports imprimables souples pour filtrage et adaptation des ondes électromagnétiques radiofréquences’, p. 146, Ph, Grenoble Alpes, 2015.
- [50] J. B. Whitehead, ‘The Dielectric Losses in Impregnated Paper’, *Am. Inst. Electr. Eng. Trans. Of*, vol. 52, no. 2, pp. 667–681, Jun. 1933.
- [51] R. Bartnikas, ‘Corona and dielectric loss measurements in oil impregnated paper insulated power cables.pdf’. 1962.
- [52] L. M. Dumitran, A. Ciuriuc, and P. V. Notingher, ‘Thermal ageing effects on the dielectric properties and moisture content of vegetable and mineral oil used in power transformers’, in *2013 8<sup>th</sup> international symposium on advanced topics in electrical engineering (ATEE)*, 2013, pp. 1–6.
- [53] J. A. Dobrowolski *et al.*, ‘Use of the inverse synthesis method for the determination of the optical constants of paper in the far infrared’, *Appl. Opt.*, vol. 25, no. 16, pp. 2681–2687, 1986.
- [54] A. Siemion *et al.*, ‘Diffractive paper lens for terahertz optics’, *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 20, pp. 4320–4322, 2012.
- [55] C. Yan, B. Yang, and Z. Yu, ‘Terahertz time domain spectroscopy for the identification of two cellulosic fibers with similar chemical composition’, *Anal. Lett.*, vol. 46, no. 6, pp. 946–958, 2013.
- [56] A. Siemion *et al.*, ‘Diffractive paper lens for terahertz optics’, *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 20, pp. 4320–4322, Oct. 2012.

- [57] Payam Mousavi, 'Material Composition Analysis Using Time-Domain Terahertz Spectroscopy', Ph, Simon Fraser University, 2014.
- [58] R. Boulay, R. Gagnon, D. Rochette, and J. R. Izatt, 'Paper sheet moisture measurements in the far infrared', *Int. J. Infrared Millim. Waves*, vol. 5, no. 9, pp. 1221–1234, 1984.
- [59] R. Boulay, B. Drouin, R. Gagnon, and J. R. Izatt, 'Newsprint moisture and basis weight measurement using a submillimetre laser', *J. Pulp Pap. Sci.*, vol. 10, no. 4, pp. J98–J102, 1984.
- [60] R. Boulay, B. Drouin, R. Gagnon, and P. Bernard, 'Paper fibre orientation measurement with a submillimetre laser', *J. Pulp Pap. Sci.*, vol. 12, no. 1, pp. J26–J29, 1986.
- [61] P. Bernard, R. Boulay, B. Drouin, R. Gagnon, and P. Villeneuve, 'The role of absorbed water on the polarizing properties of paper at submillimetre wavelengths', *J. Pulp Pap. Sci.*, vol. 14, no. 5, pp. J104–J108, 1988.
- [62] R. Gagnon, B. Drouin, P. Bernard, and M. Bergeron, 'Far-infrared nondestructive testing of sheet material', *Tappi J.*, vol. 73, no. 9, pp. 191–195, 1990.
- [63] D. Banerjee, W. von Spiegel, M. D. Thomson, S. Schabel, and H. G. Roskos, 'Diagnosing water content in paper by terahertz radiation', *Opt. Express*, vol. 16, no. 12, pp. 9060–9066, Jun. 2008.
- [64] P. Mousavi, F. Haran, D. Jez, F. Santosa, and J. S. Dodge, 'Simultaneous composition and thickness measurement of paper using terahertz time-domain spectroscopy', *Appl. Opt.*, vol. 48, no. 33, p. 6541, Nov. 2009.
- [65] P. Bawuah *et al.*, 'Detection of porosity of pharmaceutical compacts by terahertz radiation transmission and light reflection measurement techniques', *Int. J. Pharm.*, vol. 465, no. 1, pp. 70–76, 2014.
- [66] W. N. Stoops, 'The Dielectric Properties of Cellulose', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 56, no. 7, pp. 1480–1483, Jul. 1934.
- [67] S. Boutros and A. A. Hanna, 'Dielectric properties of moist cellulose', *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 16, no. 1, pp. 89–94, Jan. 1978.
- [68] M. Norimoto, 'Dielectric Properties of Wood', p. 48.
- [69] H. Guo *et al.*, 'Changes in the supramolecular structures of cellulose after hydrolysis studied by terahertz spectroscopy and other methods', *RSC Adv*, vol. 4, no. 101, pp. 57945–57952, Oct. 2014.
- [70] B. N. Carnio, B. Ahvazi, and A. Y. Elezzabi, 'Terahertz Properties of Cellulose Nanocrystals and Films', *J. Infrared Millim. Terahertz Waves*, pp. 1–8, 2015.
- [71] B. Fischer, M. Hoffmann, H. Helm, G. Modjesch, and P. U. Jepsen, 'Chemical recognition in terahertz time-domain spectroscopy and imaging', *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 7, p. S246, 2005.
- [72] D.-K. Lee *et al.*, 'Highly sensitive and selective sugar detection by terahertz nano-antennas', *Sci. Rep.*, vol. 5, p. srep15459, Oct. 2015.
- [73] B. M. Fischer *et al.*, 'Investigating Material Characteristics and Morphology of Polymers Using Terahertz Technologies', *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, vol. 3, no. 3, pp. 259–268, May 2013.
- [74] G. Pastorelli *et al.*, 'Characterisation of historic plastics using terahertz time-domain spectroscopy and pulsed imaging', *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 403, no. 5, pp. 1405–1414, Mar. 2012.
- [75] T. Kurabayashi, K. Suzuki, S. Yodokawa, S. Kosaka, and K. Ando, 'Identification of cellulosic fiber by terahertz spectroscopy', in *2012 37th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2012.
- [76] T. Kurabayashi, T. Inoue, H. Iguchi, S. Yodokawa, T. Ando, and S. Kosaka, 'Identification of fabric fibers and their blending ratio by terahertz spectroscopy', in *Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), 2015 40th International Conference on*, 2015, pp. 1–2.

- [77] M. Reid and R. Fedosejevs, 'Terahertz birefringence and attenuation properties of wood and paper', *Appl. Opt.*, vol. 45, no. 12, pp. 2766–2772, 2006.
- [78] T. Kurabayashi, F. Saitoh, N. Watanabe, and T. Tanno, 'Identification of textile fiber by terahertz spectroscopy', in *35th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2010, pp. 1–2.
- [79] I. Dunayevskiy, B. Bortnik, K. Geary, R. Lombardo, M. Jack, and H. Fetterman, 'Millimeter-and submillimeter-wave characterization of various fabrics', *Appl. Opt.*, vol. 46, no. 24, pp. 6161–6165, 2007.
- [80] J. Borch, M. B. Lyne, R. E. Mark, and C. Habeger, *Handbook of Physical Testing of Paper*. CRC Press, 2001.
- [81] T. Su, B. Yu, P. Han, G. Zhao, and C. Gong, 'Characterization of spectra of lignin from midribs of tobacco at THz frequencies', *Front. Optoelectron. China*, vol. 2, no. 3, pp. 244–247, Sep. 2009.
- [82] T. Trafela, M. Mizuno, K. Fukunaga, and M. Strlič, 'THz spectroscopy and chemometrics for quantitative determination of chemical properties and dating of historic paper', in *35th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2010, pp. 1–2.
- [83] T. Trafela, M. Mizuno, K. Fukunaga, and M. Strlič, 'Quantitative characterisation of historic paper using THz spectroscopy and multivariate data analysis', *Appl. Phys. A*, vol. 111, no. 1, pp. 83–90, Apr. 2013.
- [84] N. M. Razali, N. A. M. Affendi, N. A. M. Alias, Z. Awang, and A. Samsuri, 'A theoretical investigation on the effects of rubber filler content on flexible antenna performance', in *TENCON 2014 - 2014 IEEE Region 10 Conference*, 2014, pp. 1–4.
- [85] J. Varghese, S. Gopinath, and M. T. Sebastian, 'Effect of amorphous fillers on low loss ceramics for advanced microwave electronics', in *2011 IEEE Applied Electromagnetics Conference (AEMC)*, 2011, pp. 1–4.
- [86] F. A. Morsy, 'Dielectric Properties of Coated Paper and the Effect of Various Soluble Thickeners', *PolymPlast. Technol. Eng.*, vol. 44, no. 3, pp. 351–362, Mar. 2005.
- [87] S. H. Botros, M. a. M. Eid, and Z. A. Nageeb, 'Thermal stability and dielectric relaxation of natural rubber/soda lignin and natural rubber/thiolignin composites', *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, no. 5, pp. 2504–2511, Mar. 2006.
- [88] V. M. Serdyuk, 'Dielectric Study of Bound Water in Grain at Radio and Microwave Frequencies'. *Progress In Electromagnetics Research, PIER84*, 379–406, 2008.
- [89] M. W. B. Ayoub *et al.*, 'Quantitative determination of bound water in cardboard by measurement of dielectric permittivity', *Meas. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 2, p. 024001, 2018.
- [90] S. Hadjiloucas, L. S. Karatzas, and J. W. Bowen, 'Measurements of leaf water content using terahertz radiation', *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 47, no. 2, pp. 142–149, Feb. 1999.
- [91] A. L. Scott, E. Constable, C. S. Bleasdale, E. M. Pogson, and R. A. Lewis, 'Absorption characteristics of filter paper in the terahertz region at varying humidities'.
- [92] T. Hattori, H. Kumon, and H. Tamazumi, 'Terahertz spectroscopic characterization of paper', *Proc. Infrared Millim. Terahertz Waves IRMMW-THz*, 2010.
- [93] HP, 'Basics of measuring the dielectric properties of materials, Application note 1217-1'. Mar-1992.
- [94] S. M. S. Hasan, M. Sundaram, Y. Kang, and M. K. Howlader, 'Measurement of Dielectric Properties of Materials using Transmission/Reflection Method with Material filled Transmission Line', in *2005 IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference Proceedings*, 2005, vol. 1, pp. 72–77.

- [95] A. Rida, L. Yang, R. Vyas, S. Bhattacharya, and M. M. Tentzeris, 'Design and integration of inkjet-printed paper-based UHF components for RFID and ubiquitous sensing applications', in *2007 European Microwave Conference*, 2007, pp. 724–727.
- [96] D. Béchevet, 'Contribution au développement de tag RFID UHF et Microondes sur matériaux plastiques', p. 185.
- [97] Cullen Alexander Lamb, Yu P. K., and Barlow Harold Everard Monteagle, 'The accurate measurement of permittivity by means of an open resonator', *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Sci.*, vol. 325, no. 1563, pp. 493–509, Dec. 1971.
- [98] D. K. Ghodgaonkar, V. V. Varadan, and V. K. Varadan, 'A free-space method for measurement of dielectric constants and loss tangents at microwave frequencies', *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 38, no. 3, pp. 789–793, Jun. 1989.
- [99] R. K. Hoffmann, *Handbook of Microwave Integrated Circuits*. Norwood, MA: Artech House, 1987.
- [100] Li Shihe, Akyel Cevdet, and Bosisio Renato Giuseppe, 'Precise Calculations and Measurements on the Complex Dielectric Constant of Lossy Materials Using TM010 Cavity Perturbation Techniques', *ResearchGate*. [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/3128012\\_Precise\\_Calculations\\_and\\_Measurements\\_on\\_the\\_Complex\\_Dielectric\\_Constant\\_of\\_Lossy\\_Materials\\_Using\\_TM010\\_Cavity\\_Perturbation\\_Techniques](https://www.researchgate.net/publication/3128012_Precise_Calculations_and_Measurements_on_the_Complex_Dielectric_Constant_of_Lossy_Materials_Using_TM010_Cavity_Perturbation_Techniques). [Accessed: 06-Feb-2019].
- [101] A. Rumiantsev, 'A Review of VNA Calibration Methods', p. 45.
- [102] 'Papermaking Science and Technology Book Series', Research Gate, 1981 [Online]. Available: <http://www.ww.tappi.org/Publications-Standards/Books/Papermaking-Science-and-Technology-Book-Series/>. [Accessed: 11-Sep-2018].
- [103] A. M. Adel, A.-L. Dupont, H. Abou-Yousef, A. El-Gendy, S. Paris, and N. El-Shinnawy, 'A study of wet and dry strength properties of unaged and hygrothermally aged paper sheets reinforced with biopolymer composites', *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 18, Sep. 2014.
- [104] J. Strong, 'Investigations in the Far Infrared', *Phys. Rev.*, vol. 38, no. 10, pp. 1818–1826, Nov. 1931.
- [105] K. F. Renk and L. Genzel, 'Interference Filters and Fabry-Perot Interferometers for the Far Infrared', *Appl. Opt.*, vol. 1, no. 5, pp. 643–648, Sep. 1962.
- [106] R. J. Bell, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*. Academic Press, 1972.
- [107] J.-L. Coutaz, L. Chusseau, J. Demaison, and Collectif, *Optoélectronique térahertz*. EDP Sciences, 2008.
- [108] R. de L. Kronig, 'On the Theory of Dispersion of X-Rays', *JOSA*, vol. 12, no. 6, pp. 547–557, Jun. 1926.
- [109] L. Duvillaret, F. Garet, and J.-L. Coutaz, 'A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy', *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 2, no. 3, pp. 739–746, Sep. 1996.
- [110] F. Garet, *Génération optoélectronique d'impulsions électromagnétiques ultra-courtes ; applications à la spectroscopie thz*. INP GRENOBLE, 1997.
- [111] J.-P. E. Grolier, G. Roux-Desgranges, M. Berkane, and E. Wilhelm, 'Heat capacities and densities of mixtures of very polar substances 1. Mixtures containing acetonitrile', *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 23, no. 5, pp. 421–429, May 1991.
- [112] D. K. Hale, 'The physical properties of composite materials', *J. Mater. Sci.*, vol. 11, no. 11, pp. 2105–2141, Nov. 1976.
- [113] R. Landauer, 'Electrical conductivity in inhomogeneous media', *AIP Conf. Proc.*, vol. 40, no. 1, pp. 2–45, Apr. 1978.
- [114] C. Grosse and J.-L. Greffe, 'Permittivité statique des émulsions', *J. Chem. Phys.*, vol. 76, pp. 305–327, 1979.

- [115] C. Dirksen and S. Dasberg, 'Improved Calibration of Time Domain Reflectometry Soil Water Content Measurements', *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 57, no. 3, pp. 660–667, 6/01 1993.
- [116] J. C. M. Garnett, 'Colours in Metal Glasses and in Metallic Films', *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 203, no. 359–371, pp. 385–420, Jan. 1904.
- [117] M. H. Boyle, 'The electrical properties of heterogeneous mixtures containing an oriented spheroidal dispersed phase', *Colloid Polym. Sci.*, vol. 263, no. 1, pp. 51–57, Jan. 1985.
- [118] A. H. Sihvola and J. A. Kong, 'Effective permittivity of dielectric mixtures', *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, vol. 26, no. 4, pp. 420–429, Jul. 1988.
- [119] M. Scheller, S. Wietzke, C. Jansen, and M. Koch, 'Modelling heterogeneous dielectric mixtures in the terahertz regime: a quasi-static effective medium theory', *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 6, 2009.
- [120] D. A. G. Bruggeman, 'Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen', *Ann. Phys.*, vol. 416, pp. 636–664, 1935.
- [121] J.-L. Coutaz, F. Garet, and V. P. Wallace, *Principles of Terahertz Time-Domain Spectroscopy: An Introductory Textbook*. CRC Press, 2018.
- [122] T. Zakri, J.-P. Laurent, and M. Vauclin, 'Theoretical evidence for 'Lichtenecker's mixture formulae' based on the effective medium theory', *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 13, p. 1589, 1998.
- [123] A. V. Goncharenko, V. Z. Lozovski, and E. F. Venger, 'Lichtenecker's equation: applicability and limitations', *Opt. Commun.*, vol. 174, no. 1, pp. 19–32, Jan. 2000.
- [124] A. Büchner, 'Das Mischkörperproblem in der Kondensatorentechnik', in *Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken*, Springer Berlin Heidelberg, 1939, pp. 204–216.
- [125] D. C. Dube, 'Study of Landau-Lifshitz-Looyenga's formula for dielectric correlation between powder and bulk', *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 3, no. 11, p. 1648, 1970.
- [126] H. Looyenga, 'Dielectric constants of heterogeneous mixtures', *Physica*, vol. 31, no. 3, pp. 401–406, Mar. 1965.
- [127] E. Tuncer, 'The Landau-Lifshitz/Looyenga dielectric mixture expression and its self-similar fractal nature', *ArXivcond-Mat0503750*, Mar. 2005.
- [128] M. Ansoult, D. Backer, L. W., and M. Declercq, 'Statistical Relationship between Apparent Dielectric Constant and Water Content in Porous Media', *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 49, no. 1, pp. 47–50, 2/01 1985.
- [129] S. Pérez, 'Structure et morphologie de la cellulose', p. 25.
- [130] A. Templeton, X. Wang, S. J. Penn, S. J. Webb, L. F. Cohen, and N. M. Alford, 'Microwave Dielectric Loss of Titanium Oxide', *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 1, pp. 95–100, Jul. 2008.
- [131] K. Fukuda, R. Kitoh, and I. Awai, 'Microwave Characteristics of TiO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dielectric Resonator', *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 10R, p. 4584, Oct. 1993.
- [132] K. Z. Rajab *et al.*, 'Broadband Dielectric Characterization of Aluminum Oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)', *J. Microelectron. Electron. Packag.*, vol. 5, no. 1, pp. 2–7, Jan. 2008.
- [133] R. H. Church, J. B. Salsman, and W. E. Webb, *Dielectric properties of low-loss minerals*. Pittsburgh: U.S. Dept. of the Interior, 1988.
- [134] M. Hotta, M. Hayashi, A. Nishikata, and K. Nagata, 'Complex Permittivity and Permeability of SiO<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Powders in Microwave Frequency Range between 0.2 and 13.5 GHz', *ISIJ Int.*, vol. 49, no. 9, pp. 1443–1448, 2009.
- [135] M. Josh and B. Clennell, 'Broadband electrical properties of clays and shales: Comparative investigations of remolded and preserved samples', *GEOPHYSICS*, vol. 80, no. 2, pp. D129–D143, Mar. 2015.

- [136] K. Leluk, K. Orzechowski, K. Jerie, A. Baranowski, T. SŁonka, and J. GŁowiński, 'Dielectric permittivity of kaolinite heated to high temperatures', *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, no. 5, pp. 827–831, May 2010.
- [137] D. Zich, T. Zacher, J. Darmo, V. Szöcs, D. Lorenc, and M. Janek, 'Far-infrared investigation of kaolinite and halloysite intercalates using terahertz time-domain spectroscopy', *Vib. Spectrosc.*, vol. 69, pp. 1–7, Nov. 2013.
- [138] H. Zhan, S. Wu, K. Zhao, R. Bao, and L. Xiao, 'CaCO<sub>3</sub>, its reaction and carbonate rocks: terahertz spectroscopy investigation', *J. Geophys. Eng.*, vol. 13, no. 5, p. 768, 2016.
- [139] N. Matsumoto, T. Hosokura, K. Kageyama, H. Takagi, Y. Sakabe, and M. Hangyo, 'Analysis of Dielectric Response of TiO<sub>2</sub> in Terahertz Frequency Region by General Harmonic Oscillator Model', *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 9, pp. 7725–7728, Sep. 2008.
- [140] K. Kanehara, T. Hoshina, H. Takeda, and T. Tsurumi, 'Terahertz permittivity of rutile TiO<sub>2</sub> single crystal measured by anisotropic far-infrared ellipsometry', *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 123, no. 1437, pp. 303–306, 2015.
- [141] B. Riddle, J. Baker-Jarvis, and J. Krupka, 'Complex permittivity measurements of common plastics over variable temperatures', *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 51, no. 3, pp. 727–733, Mar. 2003.
- [142] F. F. Hanna, A. A. Yehia, and A.-F. Abou-Bakr, 'Dielectric Properties of Styrene—Butadiene Rubber/Silicon Dioxide Mixtures', *Br. Polym. J.*, vol. 5, no. 2, pp. 83–90, Mar. 1973.
- [143] A. Stogryn, 'Equations for Calculating the Dielectric Constant of Saline Water (Correspondence)', *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 19, no. 8, pp. 733–736, Aug. 1971.
- [144] F. T. Ulaby and R. P. Jedlicka, 'Microwave Dielectric Properties of Plant Materials', *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, vol. GE-22, no. 4, pp. 406–415, Jul. 1984.
- [145] B. L. Shrestha, H. C. Wood, and S. Sokhansanj, 'Microwave Dielectric Properties of Alfalfa Leaves From 0.3 to 18 GHz', *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 60, no. 8, pp. 2926–2933, Aug. 2011.
- [146] K. Niskanen, *Paper physics*. 2008.
- [147] N. Wagner and A. Scheuermann, 'On the relationship between matric potential and dielectric properties of organic free soils: a sensitivity study', *Can. Geotech. J.*, vol. 46, no. 10, pp. 1202–1215, Oct. 2009.
- [148] M. van Exter, C. Fattinger, and D. Grischkowsky, 'Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor', *Opt. Lett.*, vol. 14, no. 20, pp. 1128–1130, Oct. 1989.
- [149] H. J. Liebe, G. A. Hufford, and T. Manabe, 'A model for the complex permittivity of water at frequencies below 1 THz', *Int. J. Infrared Millim. Waves*, vol. 12, no. 7, pp. 659–675, Jul. 1991.
- [150] T. Hattori, H. Kumon, and H. Tamazumi, 'Terahertz spectroscopic characterization of paper', in *2010 35th International Conference on Infrared Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*, 2010, pp. 1–2.
- [151] U. Kaatze, 'Bound water: Evidence from and implications for the dielectric properties of aqueous solutions', *J. Mol. Liq.*, vol. 162, no. 3, pp. 105–112, Aug. 2011.
- [152] U. Weise, T. Maloney, and H. Paulapuro, 'Quantification of water in different states of interaction with wood pulp fibres', *Cellulose*, vol. 3, no. 1, pp. 189–202, Dec. 1996.
- [153] D. M. Mittleman, M. C. Nuss, and V. L. Colvin, 'Terahertz spectroscopy of water in inverse micelles', *Chem. Phys. Lett.*, vol. 275, no. 3, pp. 332–338, Aug. 1997.
- [154] T. Suzuki, K. Takayama, S. Yamauchi, Y. Imai, and M. Tonouchi, 'Measurement of water absorption coefficient using terahertz time-domain spectroscopy', in *34th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2009. IRMMW-THz 2009*, 2009, pp. 1–2.
- [155] C. Ronne, L. Thrane, P.-O. Astrand, A. Wallqvist, K. V. Mikkelsen, and S. R. Keiding, 'Investigation of the temperature dependence of dielectric relaxation in liquid water by THz

- reflection spectroscopy and molecular dynamics simulation', *J. Chem. Phys.*, vol. 107, no. 14, pp. 5319–5331, Oct. 1997.
- [156] D. E. Rosenfeld and C. A. Schmuttenmaer, 'Dynamics of the Water Hydrogen Bond Network at Ionic, Nonionic, and Hydrophobic Interfaces in Nanopores and Reverse Micelles', *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 5, pp. 1021–1031, Feb. 2011.
- [157] N. H. Williams, 'Moisture Leveling in Paper, Wood, Textiles and other Mixed Dielectric Sheets', *J. Microw. Power*, vol. 1, no. 3, pp. 73–80, Jan. 1966.
- [158] C. F. Baker, Ed., *Products of papermaking: transactions of the tenth fundamental research symposium held at Oxford, September 1993*. Leatherhead, Surrey, U.K: PIRA International, 1993.
- [159] A. R. U. B. S. A.I.C and A. M. W. M. A. D.Sc, 'The Taking up of Water by Raw and Soda-Boiled Cotton at 20°C', *J. Text. Inst. Trans.*, vol. 15, no. 3, pp. T138–T143, Jan. 1924.
- [160] D. Duris, 'determination of moisture content', p. 6.
- [161] Weise, U., 'Characterization and mechanisms of changes in wood pulp fibers caused by water removal'. 1997.
- [162] Y. Nanri and T. Uesaka, 'Dimensional stability of mechanical pulps – drying shrinkage and hygroexpansivity', *TAPPI J.*, vol. 76, no. 6, pp. 62–66, 1993.
- [163] H. Hoshina, Y. Iwasaki, E. Katahira, M. Okamoto, and C. Otani, 'Structure and dynamics of bound water in poly(ethylene-vinylalcohol) copolymers studied by terahertz spectroscopy', *Polymer*, vol. 148, pp. 49–60, Jul. 2018.
- [164] P. Peciar, M. Eckert, R. Fekete, and V. Hrnčiar, 'Analysis of Pharmaceutical Excipient MCC Avicel PH102 Using Compaction Equations', *Strojnícky Cas. – J. Mech. Eng.*, vol. 66, no. 1, pp. 65–82, Jul. 2016.
- [165] J. B. Whitehead, 'The Dielectric Losses in Impregnated Paper', *Am. Inst. Electr. Eng. Trans. Of*, vol. 52, no. 2, pp. 667–681, Jun. 1933.
- [166] R. Bartnikas, 'Corona and dielectric loss measurements in oil impregnated paper insulated power cables.pdf'. 1962.
- [167] M. Naftaly, A. P. Foulds, R. E. Miles, and A. G. Davies, 'Terahertz transmission spectroscopy of nonpolar materials and relationship with composition and properties', *Int. J. Infrared Millim. Waves*, vol. 26, no. 1, pp. 55–64, 2005.
- [168] S. Hansson, E. Ostmark, A. Carlmark, and E. Malmström, 'ARGET ATRP for versatile grafting of cellulose using various monomers', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 11, pp. 2651–2659, Nov. 2009.
- [169] A. J. Bur, 'Dielectric properties of polymers at microwave frequencies: a review', *Polymer*, vol. 26, no. 7, pp. 963–977, Jul. 1985.
- [170] P. D. Cunningham *et al.*, 'Broadband terahertz characterization of the refractive index and absorption of some important polymeric and organic electro-optic materials', *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 4, pp. 043505–043505–5, Feb. 2011.
- [171] K. Fenske and D. Misra, 'Dielectric Materials at Microwave Frequencies', p. 5.
- [172] '(17) Mechanism of the size press treatment of paper.', *ResearchGate*. [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/311438642\\_MECHANISM\\_OF\\_THE\\_SIZE-PRESS\\_TREATMENT\\_OF\\_PAPER](https://www.researchgate.net/publication/311438642_MECHANISM_OF_THE_SIZE-PRESS_TREATMENT_OF_PAPER). [Accessed: 02-Nov-2018].
- [173] V. Thenot, 'Impression et recuits sélectifs d'encres métalliques sur papier – Optimisation des propriétés électriques de boucles RFID-HF en vue d'une production industrielle', phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2017.
- [174] M. D. Janezic and J. A. Jargon, 'Complex permittivity determination from propagation constant measurements', 1977, *IEEE Microw. Guid. Wave Lett.*, vol. 9, no. 2, pp. 76–78, Feb. 1999.



## Annexe 1 : compléments au chapitre 1

Prise en eau des papiers en fonction du temps à 930 MHz et 5,74 GHz :

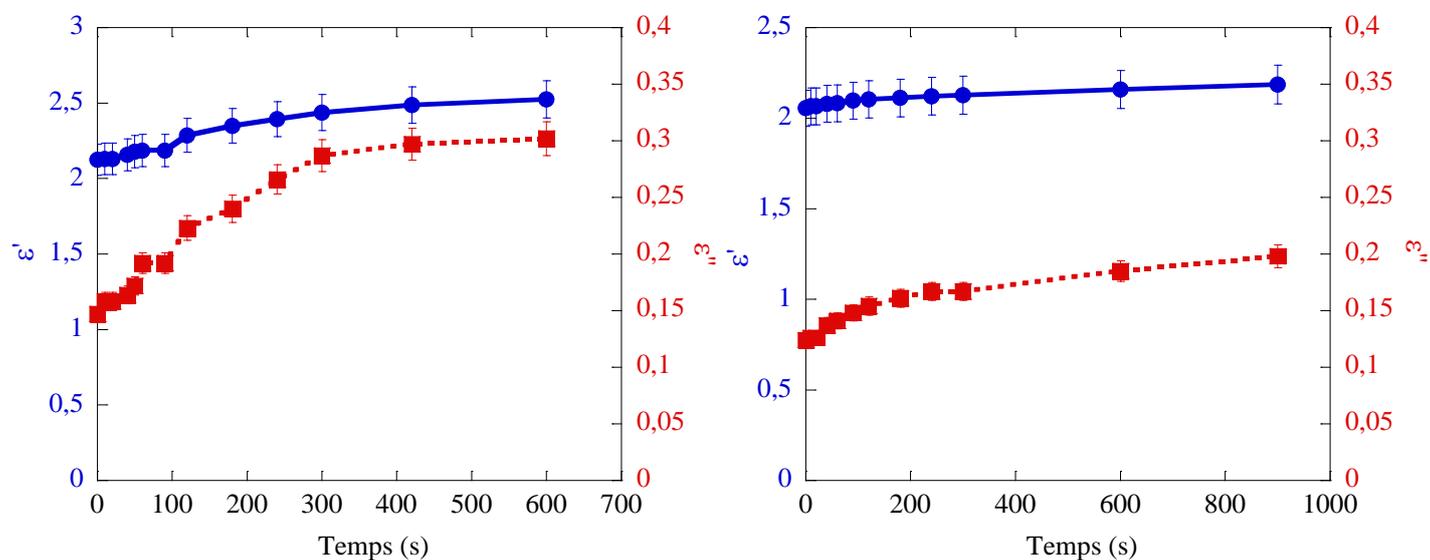


Figure 132. Propriétés diélectriques du buvard séché inséré dans une atmosphère à 40 % d'H<sub>2</sub>O à 930 MHz (à gauche) et 5,74 GHz (à droite) en fonction du temps.

## Annexe 2 : composants du bois

Comparaison des mesures des propriétés diélectriques des autres composants du bois avec les résultats issus des modèles de lois de mélange en fonction de la fréquence.

Hémicellulose d'épicéa :

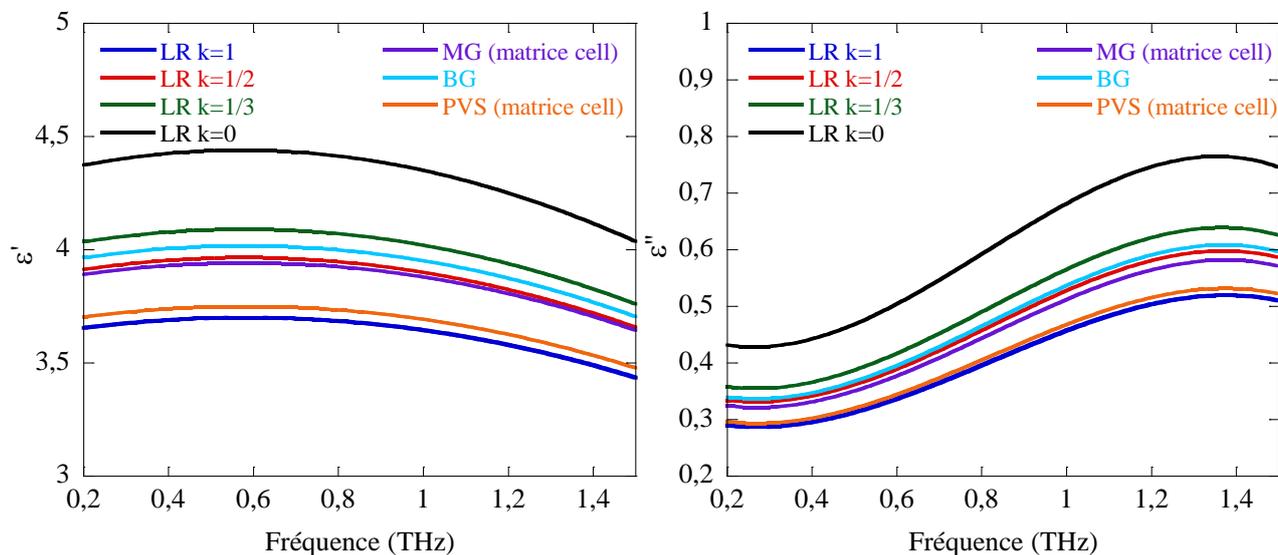


Figure 133. Extraction des propriétés de l'hémicellulose d'épicéa par les modèles LR, MG, BG et PVS en fonction de la fréquence.

Hémicellulose de bouleau :

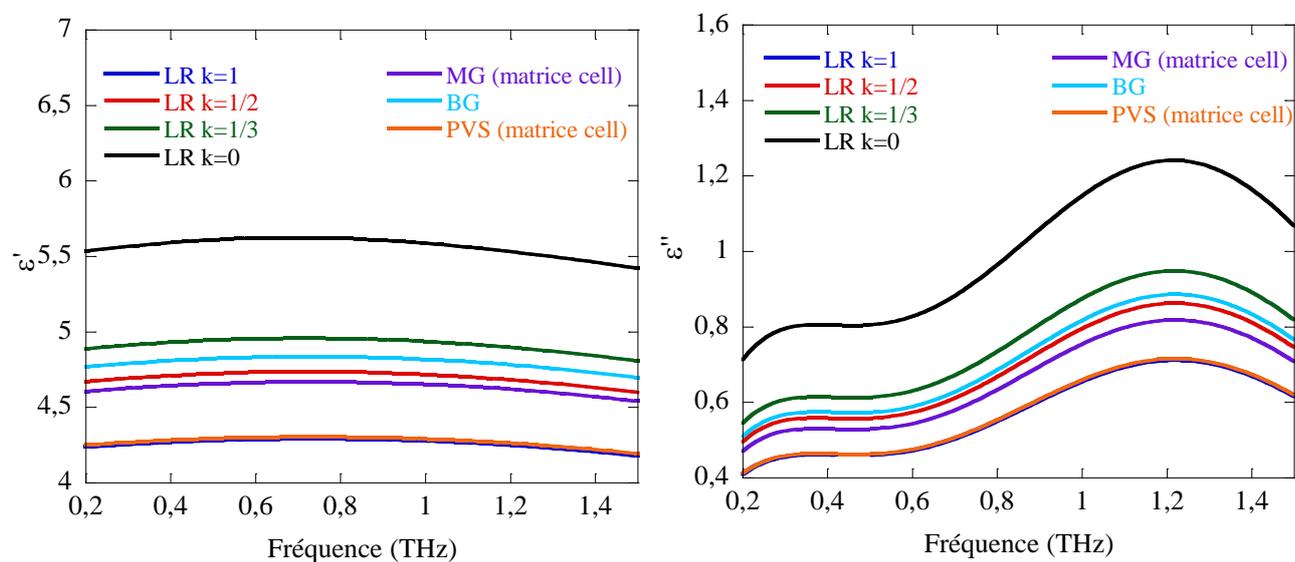


Figure 134. Extraction des propriétés de l'hémicellulose de bouleau par les modèles LR, MG, BG et PVS en fonction de la fréquence.

Xylane :

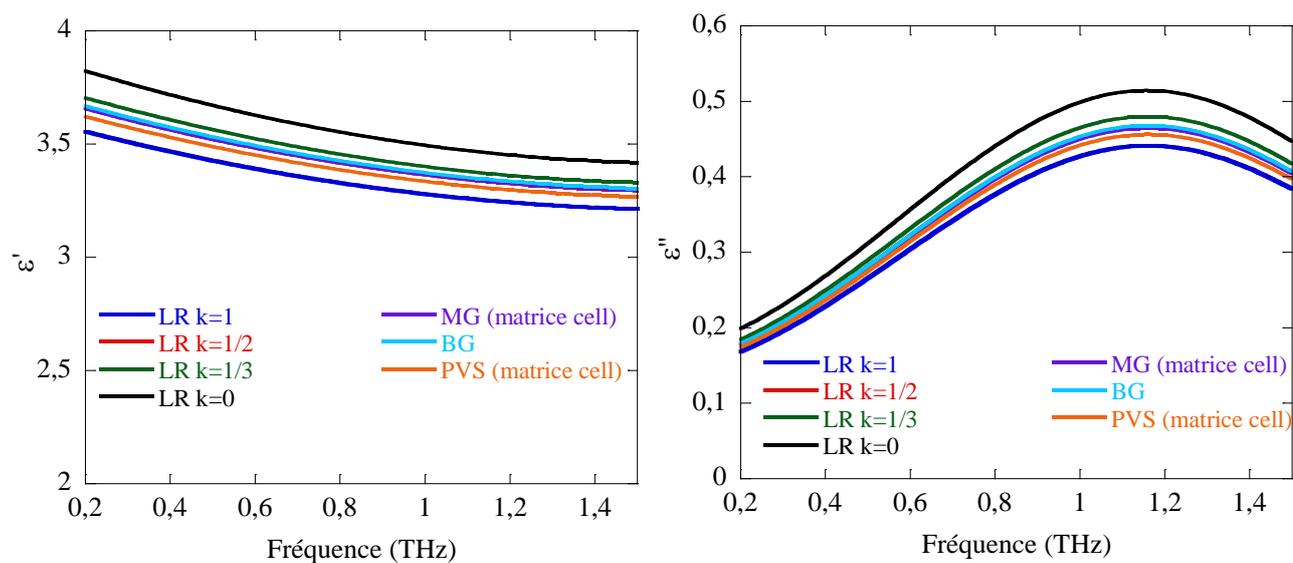


Figure 135. Extraction des propriétés du Xylane par les modèles LR, MG, BG et PVS en fonction de la fréquence.

Lignine indulin :

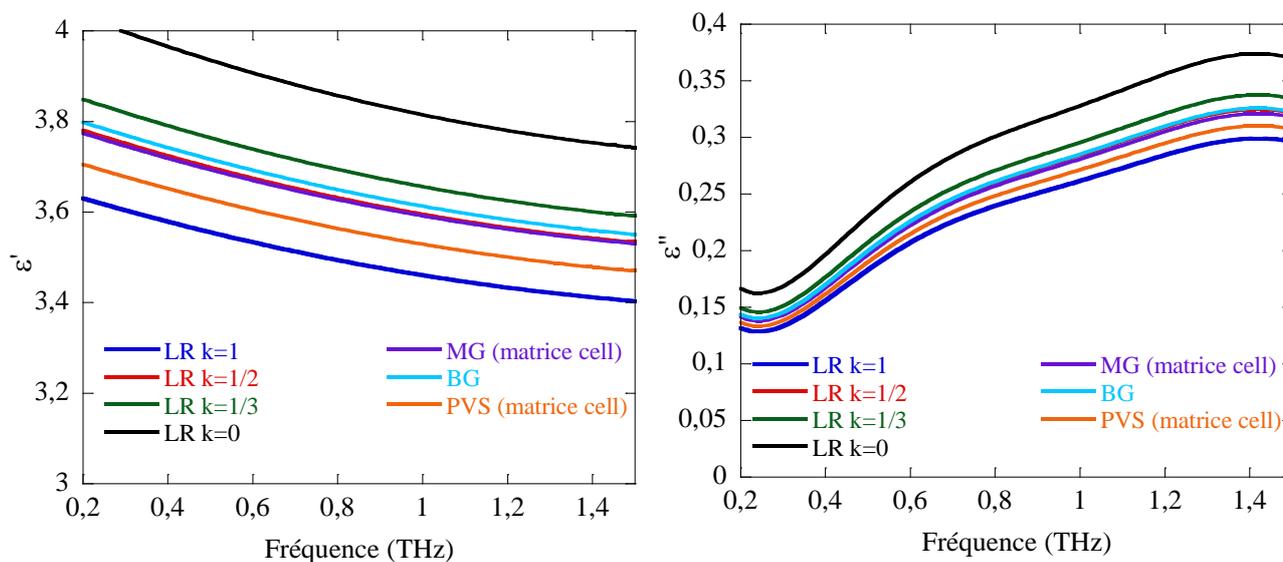


Figure 136. Extraction des propriétés de la lignine indulin par les modèles LR, MG, BG et PVS en fonction de la fréquence.

Lignine de pins :

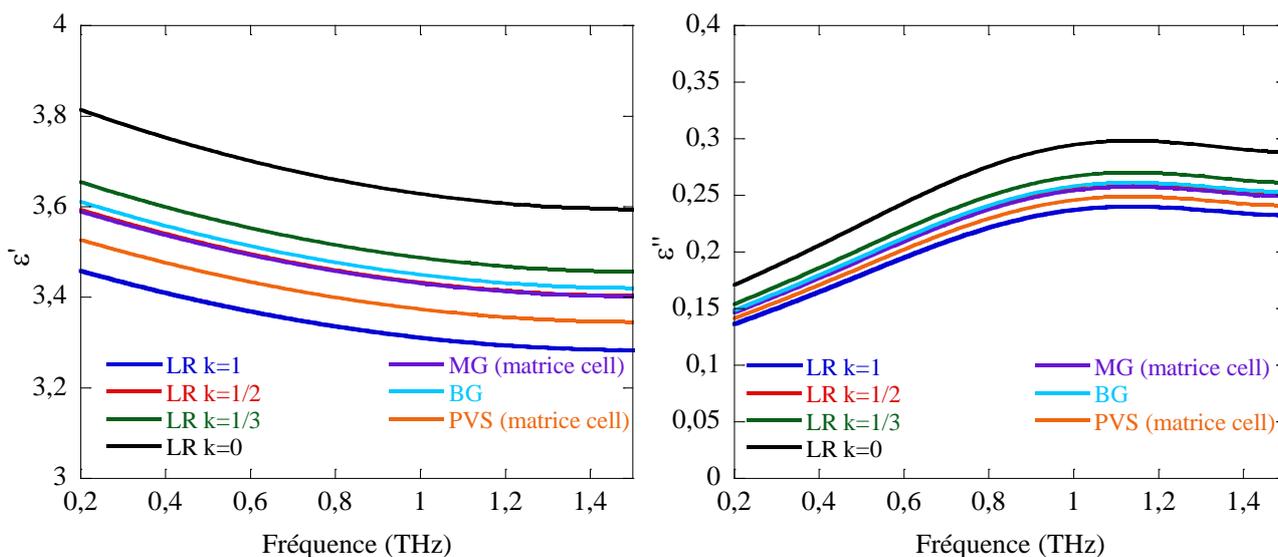


Figure 137. Extraction des propriétés de la lignine de pins par les modèles LR, MG, BG et PVS en fonction de la fréquence.

Lignine de résineux :

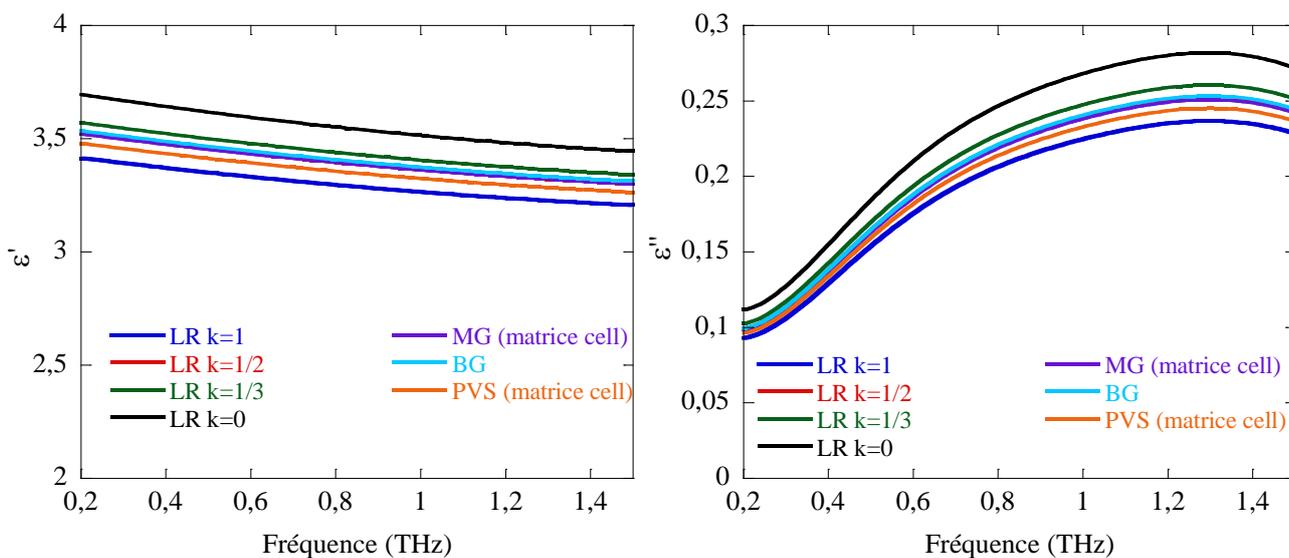


Figure 138. Extraction des propriétés de la lignine de résineux par les modèles LR, MG, BG et PVS en fonction de la fréquence.

## Annexe 3 : compléments au chapitre 2

Extraction des paramètres de la cellulose du papier à 2,48 GHz, 300 GHz et 650 GHz :

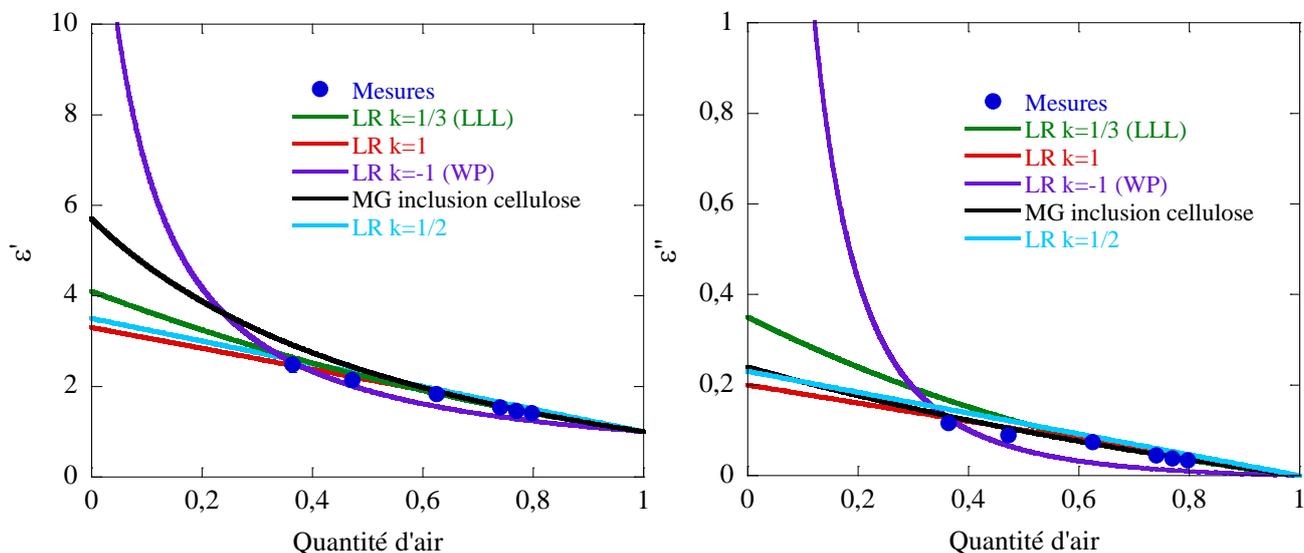


Figure 139. Evolution de la permittivité de la cellulose via l'emploi des lois de mélange Lichtenecker et Rother pour  $k=1$  ;  $1/2$  ;  $1/3$  ;  $-1$  et Maxwell Garnett (avec inclusion de cellulose) à 2,48 GHz.

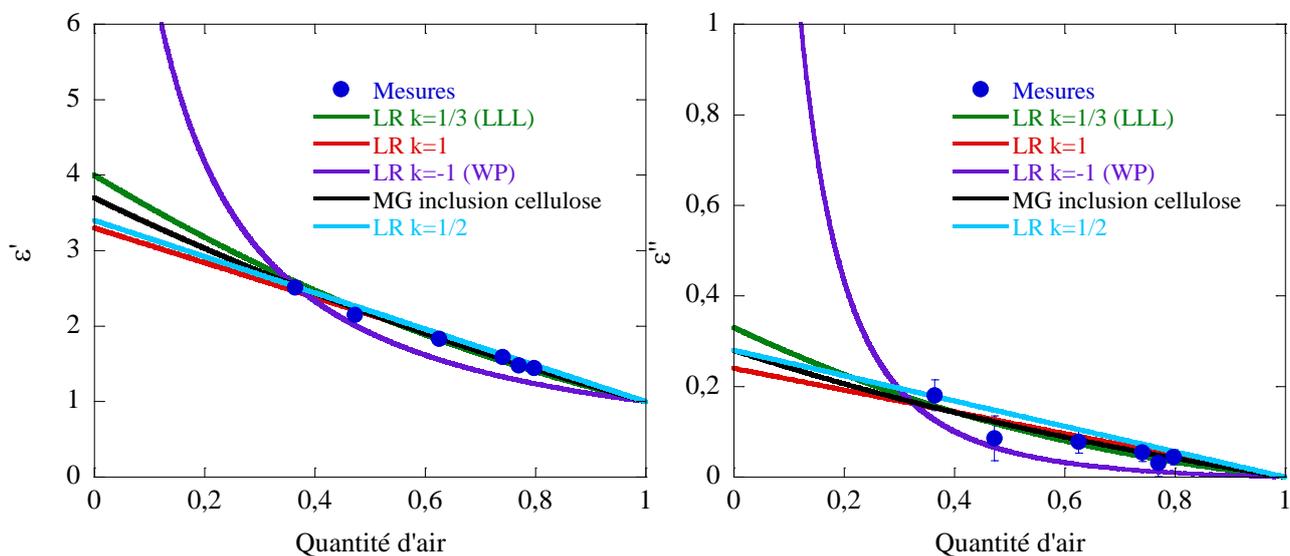


Figure 140. Evolution de la permittivité de la cellulose via l'emploi des lois de mélange Lichtenecker et Rother pour  $k=1$  ;  $1/2$  ;  $1/3$  ;  $-1$  et Maxwell Garnett (avec inclusion de cellulose) à 300 GHz.

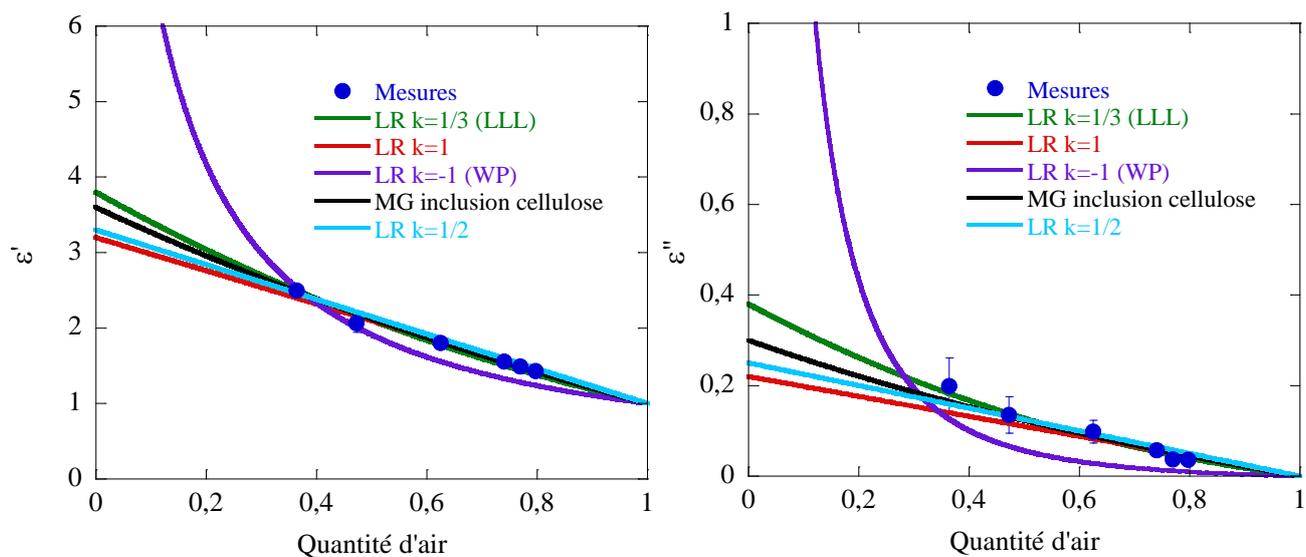


Figure 141. Evolution de la permittivité de la cellulose via l'emploi des lois de mélange Lichtenecker et Rother pour  $k=1$  ;  $1/2$  ;  $1/3$  ;  $-1$  et Maxwell Garnett (avec inclusion de cellulose) à 650 GHz.

### Annexe 4 : compléments au chapitre 3

Masse et taux d'humidité ambiant des papiers buvard, standard 80 g/m<sup>2</sup> et standard 160 g/m<sup>2</sup> en fonction du temps :

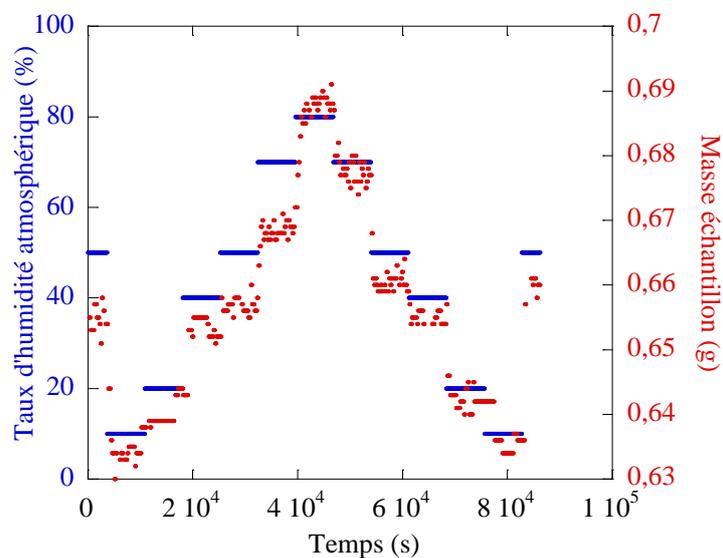


Figure 142. Masse et taux d'humidité ambiant du buvard en fonction du temps.

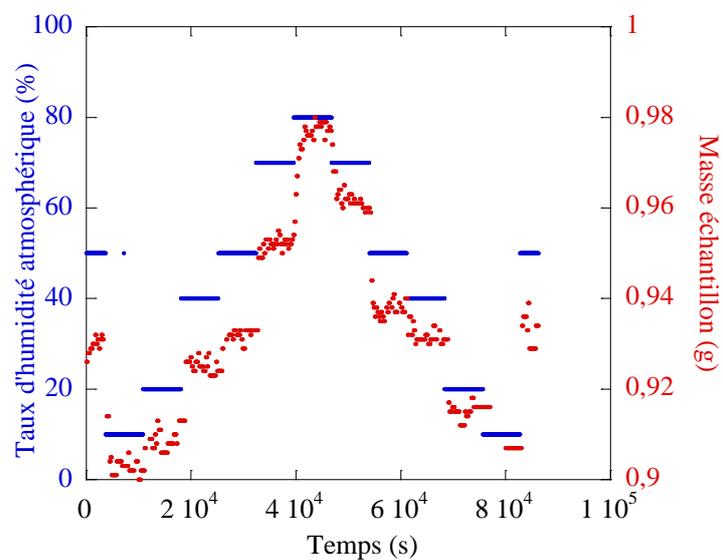


Figure 143. Masse en taux d'humidité ambiant du papier standard 80 g/m<sup>2</sup> en fonction du temps.

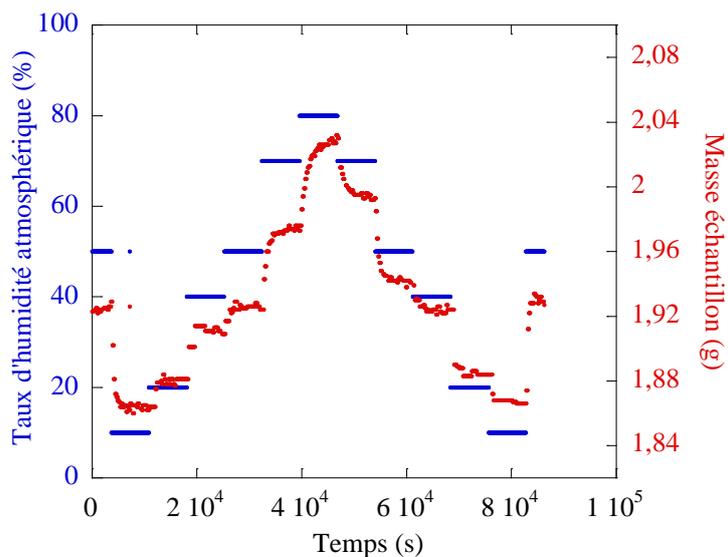


Figure 144. Masse en taux d'humidité ambiant du papier standard 160 g/m<sup>2</sup> en fonction du temps.

Propriétés diélectriques des quatre papiers sélectionnés à 2,48 GHz et 650 GHz en fonction du pourcentage volumique d'eau dans le papier :

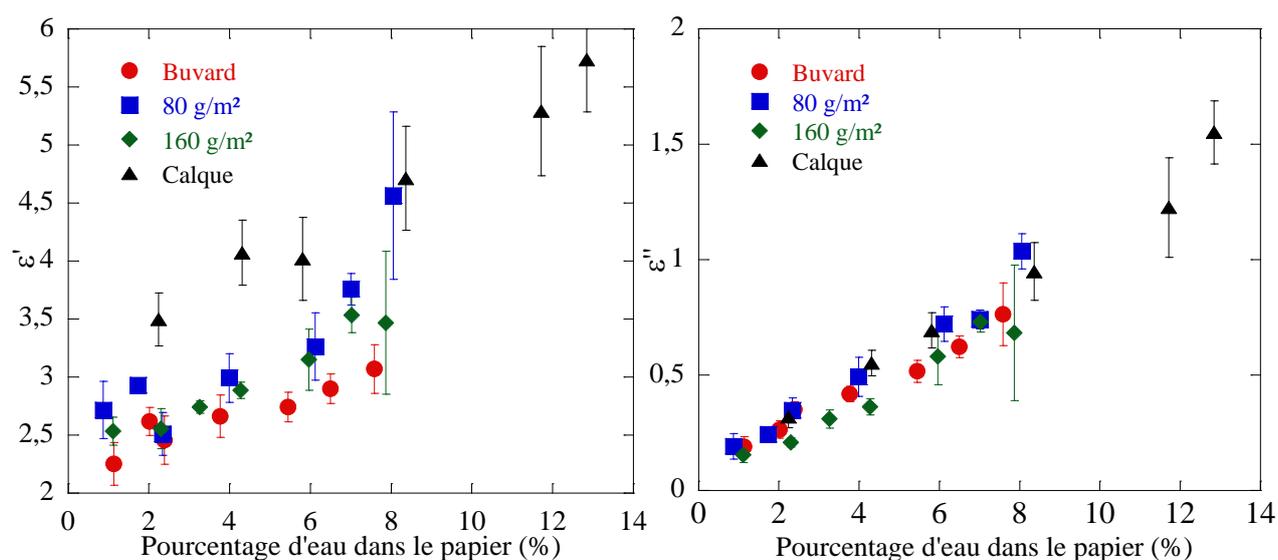


Figure 145. Propriétés diélectriques des quatre papiers sélectionnés à 2,48 GHz en fonction du pourcentage volumique d'eau dans le papier.

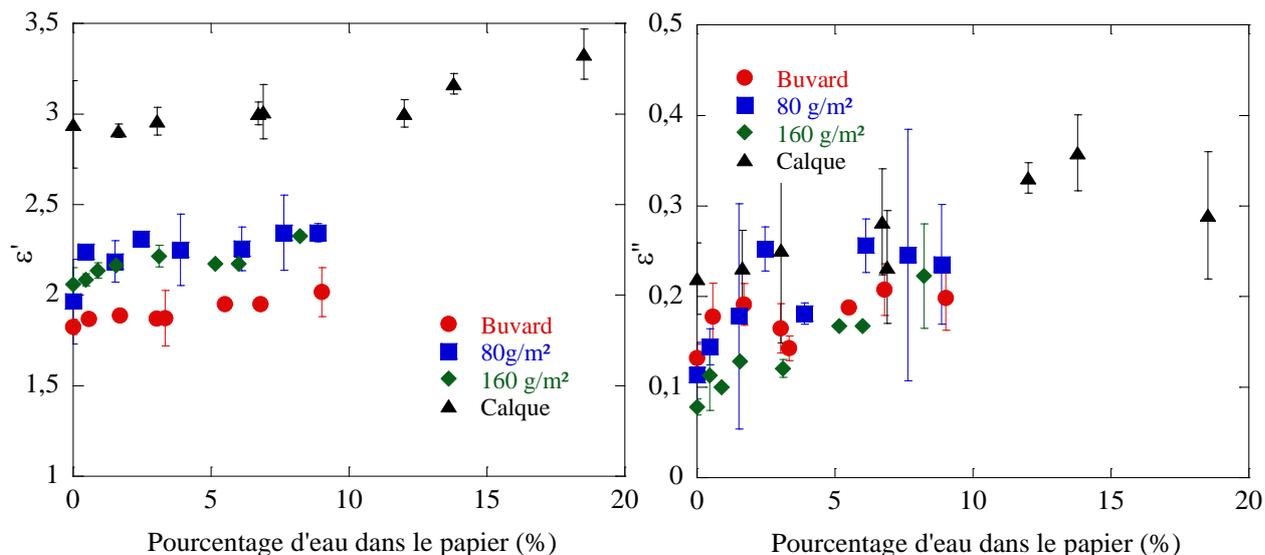


Figure 146. Propriétés diélectriques des quatre papiers sélectionnés à 650 GHz en fonction du pourcentage volumique d'eau dans le papier.

Comparaison des permittivités diélectriques du calque mesurées (points bleu) aux MME (lignes continues) de MG, LR pour  $k=-1$ ,  $k=0$ ,  $k=1/3$ ,  $k=1/2$  et  $k=1$  appliqués avec les propriétés de l'eau liée @2,48 GHz :

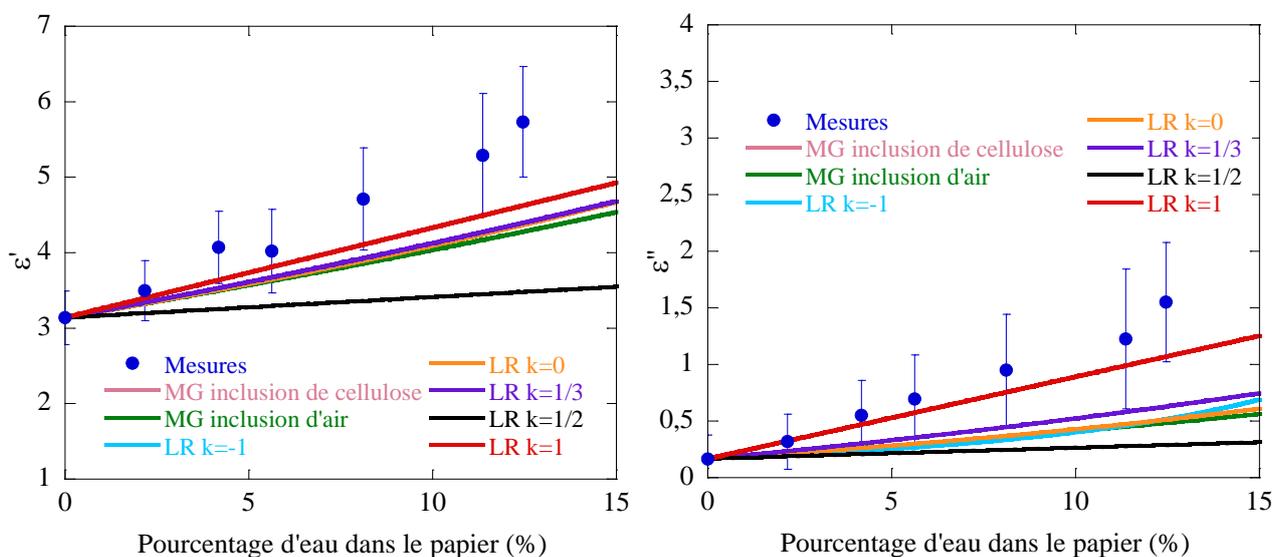


Figure 147. Comparaison des permittivités diélectriques du calque mesurées (points bleu) aux MME (lignes continues) de MG, LR pour  $k=-1$ ,  $k=0$ ,  $k=1/3$ ,  $k=1/2$  et  $k=1$  appliqués avec les propriétés de l'eau liée @2,48 GHz.

Propriétés diélectriques des papiers chargés de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  (calcite et aragonite), silice et alumine en fonction du pourcentage volumique de charges en RF (2,48 GHz) et THz (1 THz) :

$\text{TiO}_2$ , 2,48 GHz :

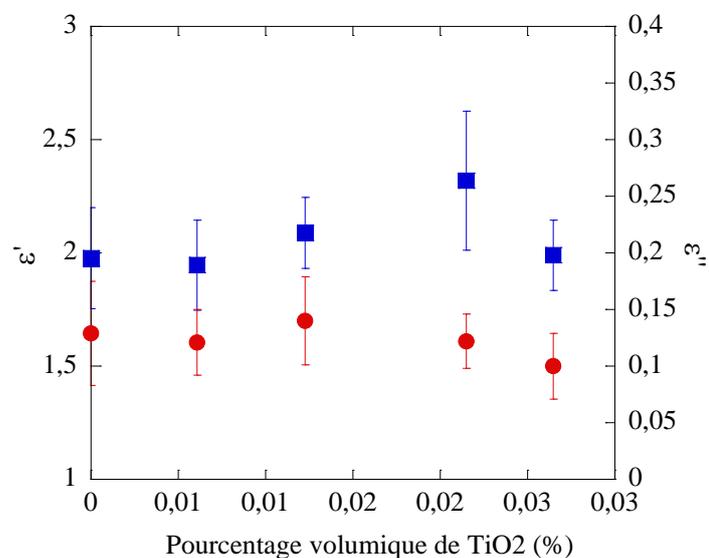


Figure 148. Permittivité relative réelle et imaginaire du buvard chargé avec du  $\text{TiO}_2$  en fonction du taux de charge volumique à 2,48 GHz.

$\text{CaCO}_3$  (calcite), 2,48 GHz :

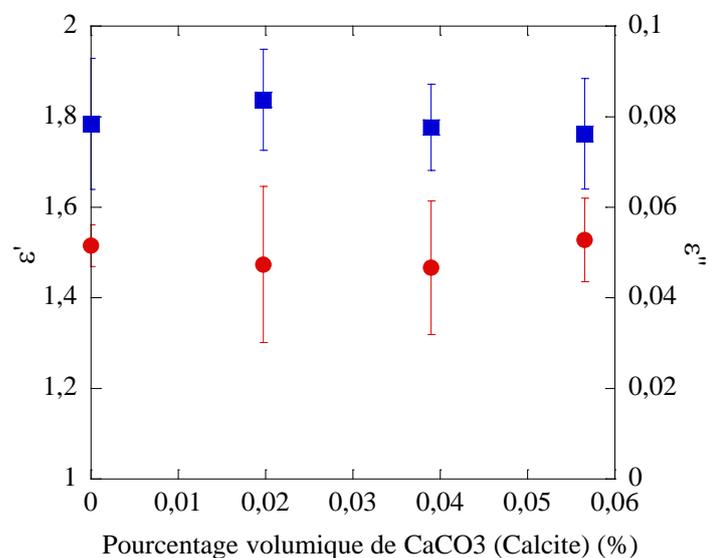


Figure 149. Permittivité relative réelle et imaginaire du buvard chargé avec du  $\text{CaCO}_3$  (calcite) en fonction du taux de charge volumique à 2,48 GHz.

CaCO<sub>3</sub> (aragonite), 2,48 GHz :

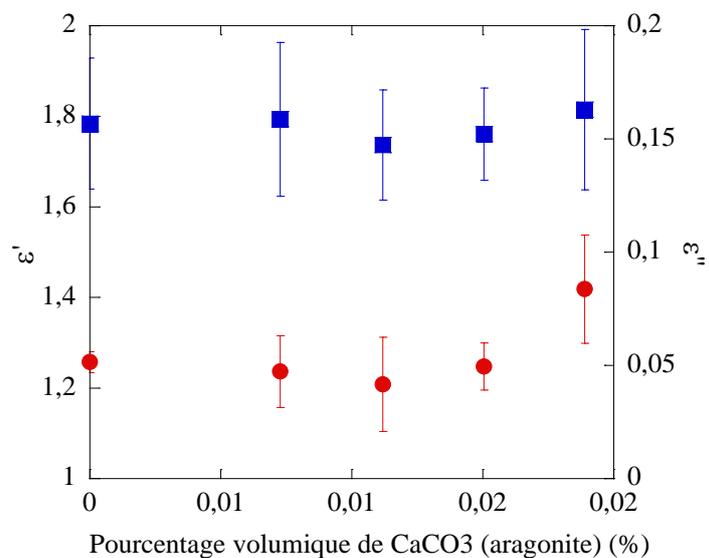


Figure 150. Permittivité relative réelle et imaginaire du buvard chargé avec du CaCO<sub>3</sub> (aragonite) en fonction du taux de charge volumique à 2,48 GHz.

SiO<sub>2</sub>, 2,48 GHz :

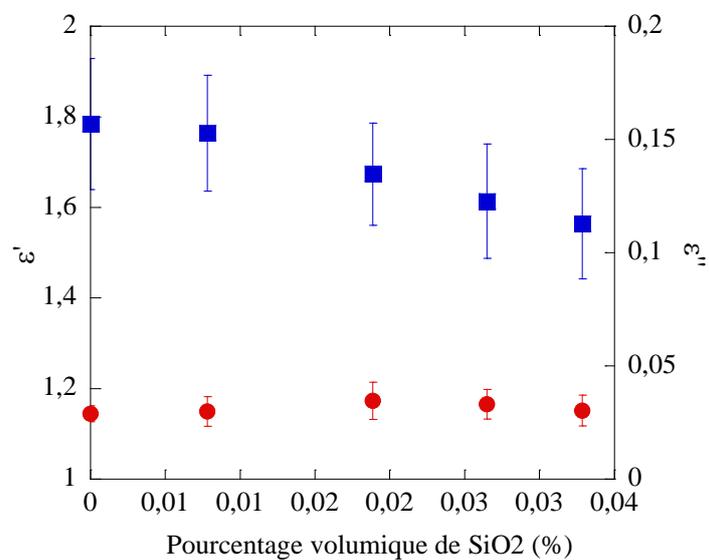


Figure 151. Permittivité relative réelle et imaginaire du buvard chargé avec de la silice en fonction du taux de charge volumique à 2,48 GHz.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,48 GHz :

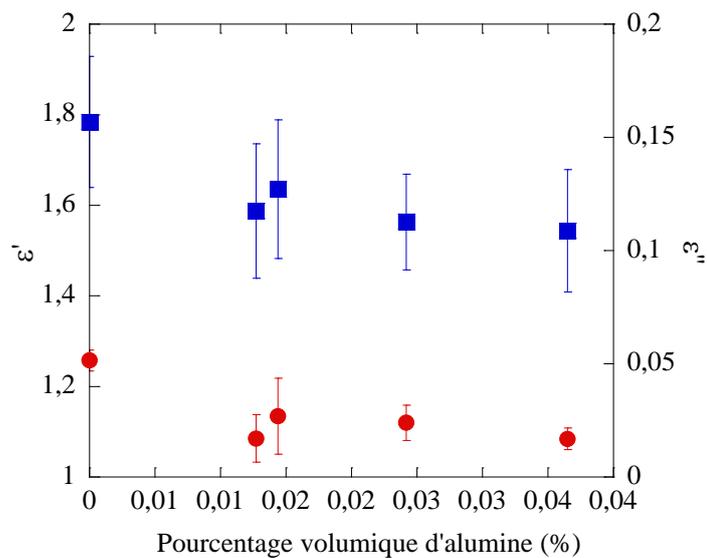


Figure 152. Permittivité relative réelle et imaginaire du buvard chargé avec de l'alumine en fonction du taux de charge volumique à 2,48 GHz.

$\text{TiO}_2$ , 1 THz :

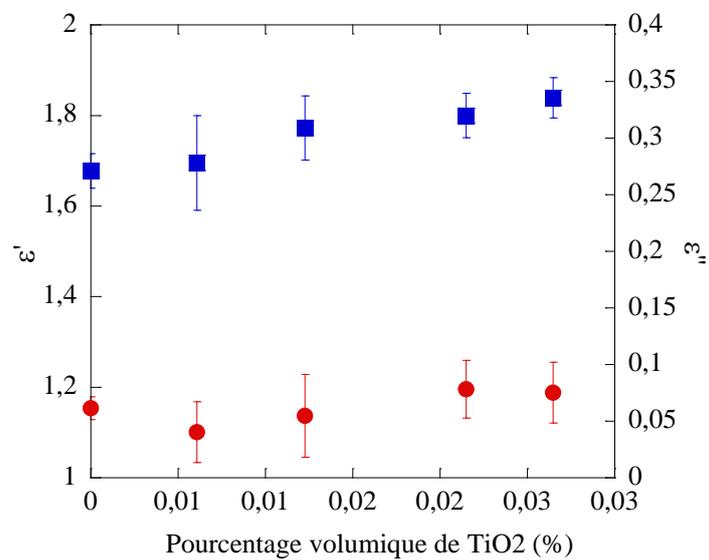


Figure 153. Permittivité relative réelle et imaginaire du buvard chargé avec du  $\text{TiO}_2$  en fonction du taux de charge volumique à 1 THz.

CaCO<sub>3</sub> (calcite), 1 THz :

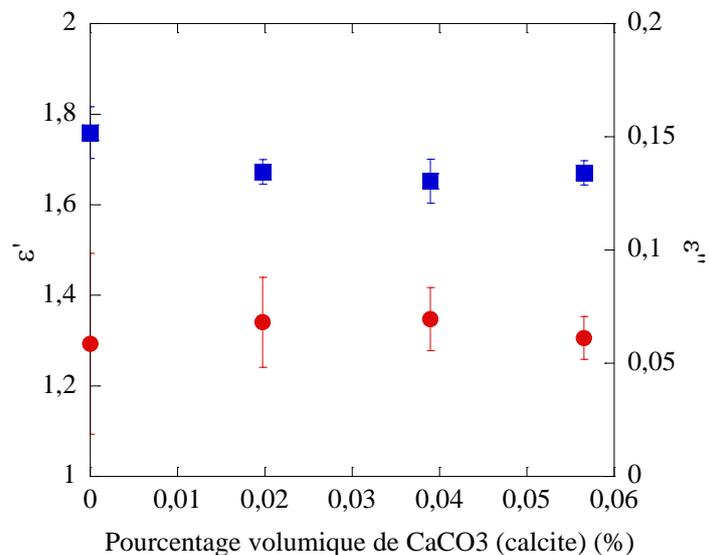


Figure 154. Permittivité relative réelle et imaginaire du buvard chargé avec du CaCO<sub>3</sub> (calcite) en fonction du taux de charge volumique à 1 THz.

CaCO<sub>3</sub> (aragonite), 1 THz :

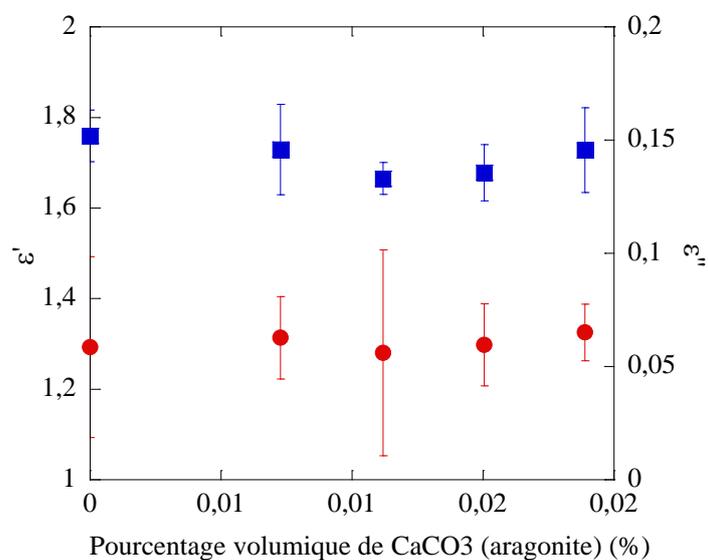


Figure 155. Permittivité relative réelle et imaginaire du buvard chargé avec CaCO<sub>3</sub> (aragonite) en fonction du taux de charge volumique à 1 THz.

SiO<sub>2</sub>, 1 THz :

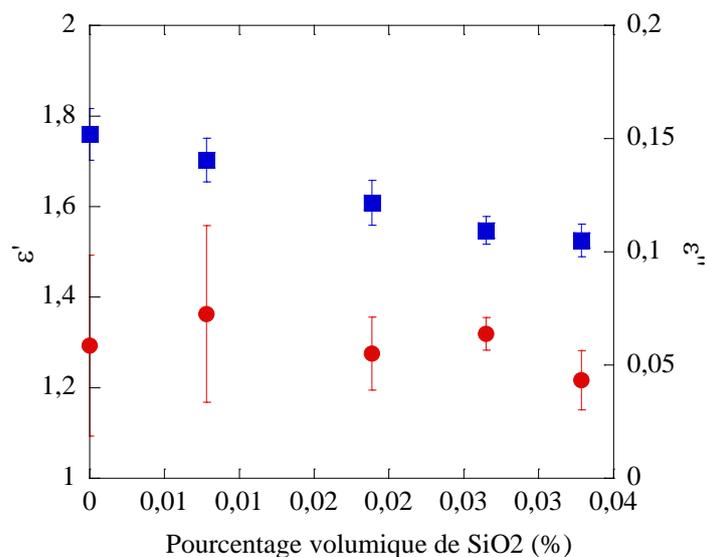


Figure 156. Permittivité relative réelle et imaginaire du buvard chargé avec de la silice en fonction du taux de charge volumique à 1 THz.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 THz :

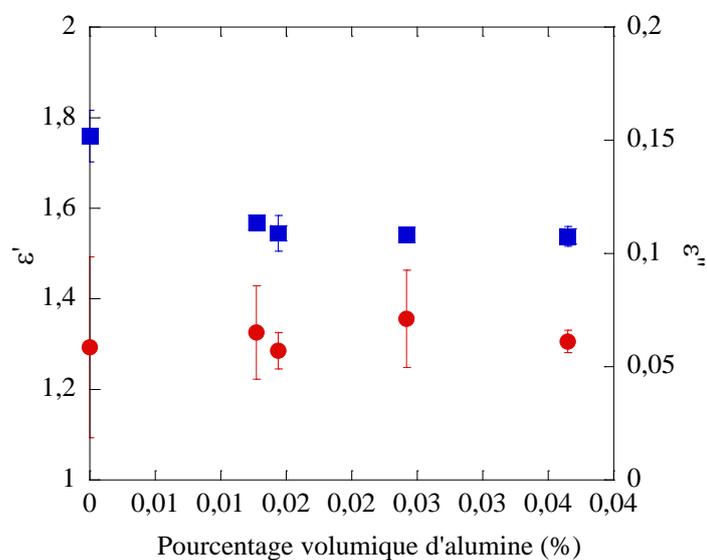


Figure 157. Permittivité relative réelle et imaginaire du buvard chargé avec de l'alumine en fonction du taux de charge volumique à 1 THz.

## Annexe 5 : compléments au chapitre 4

Propriétés diélectriques des quatre pourcentages de REH en fonction de la quantité de CMC à 2,48 GHz :

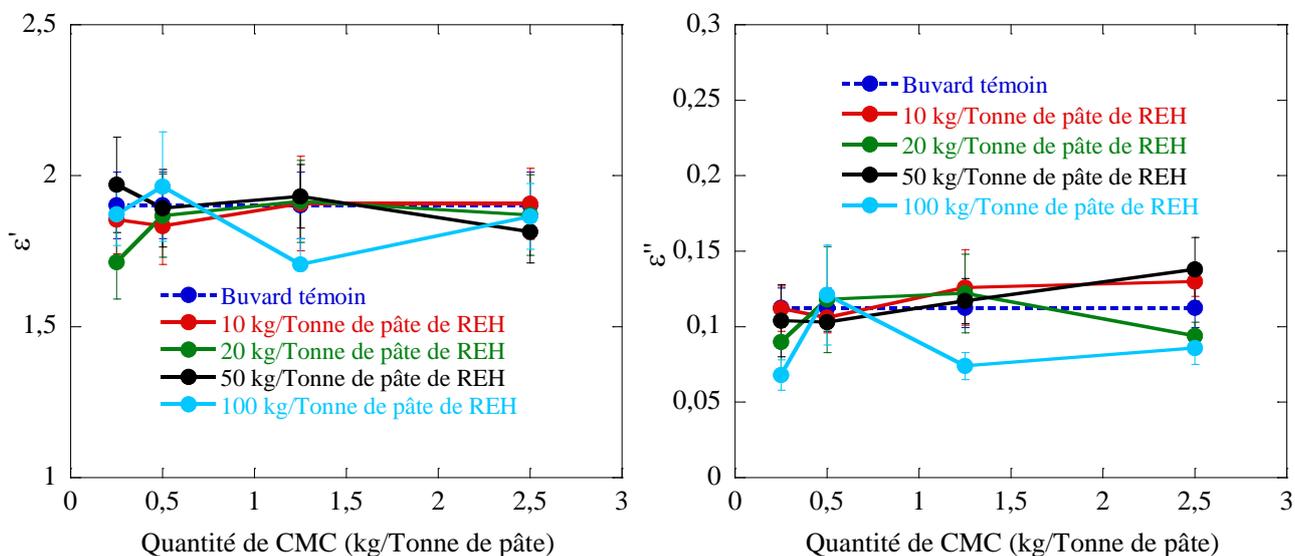


Figure 158. Propriétés diélectriques des quatre pourcentages de REH en fonction de la quantité de CMC à 2,48 GHz.

Propriétés diélectriques des quatre pourcentages de REH en fonction de la quantité de CMC à 1 THz :

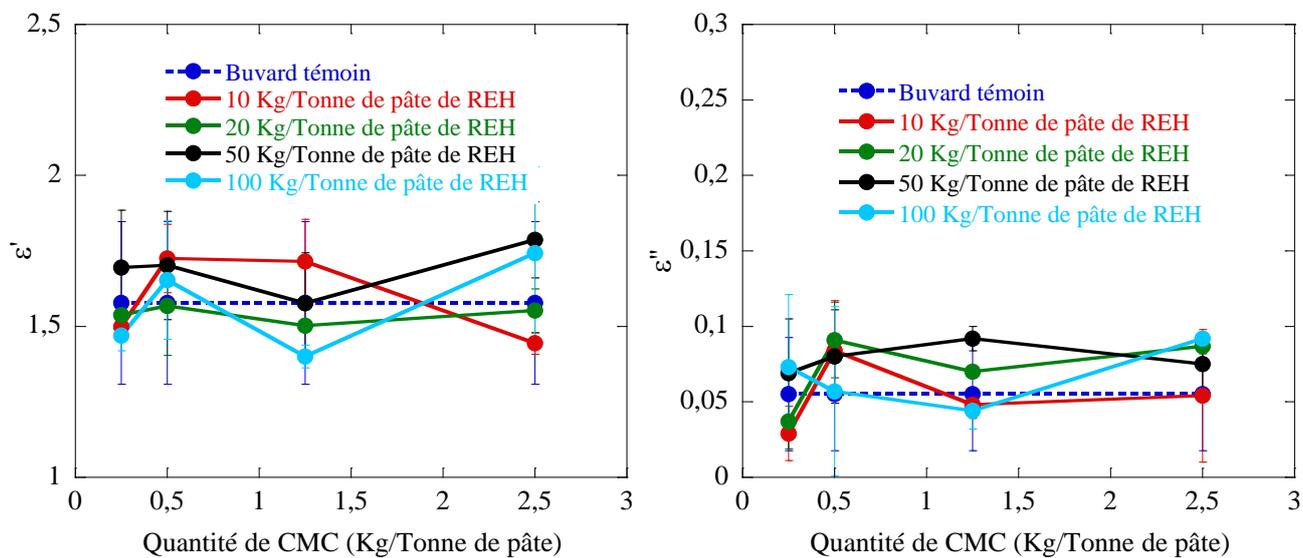


Figure 159. Propriétés diélectriques des quatre pourcentages de REH en fonction de la quantité de CMC à 1 THz.

Propriétés diélectriques des papiers fabriqués sur une ligne de production industrielle sans et avec greffage d'acide benzoïque en RF et THz :

RF, sans greffage :

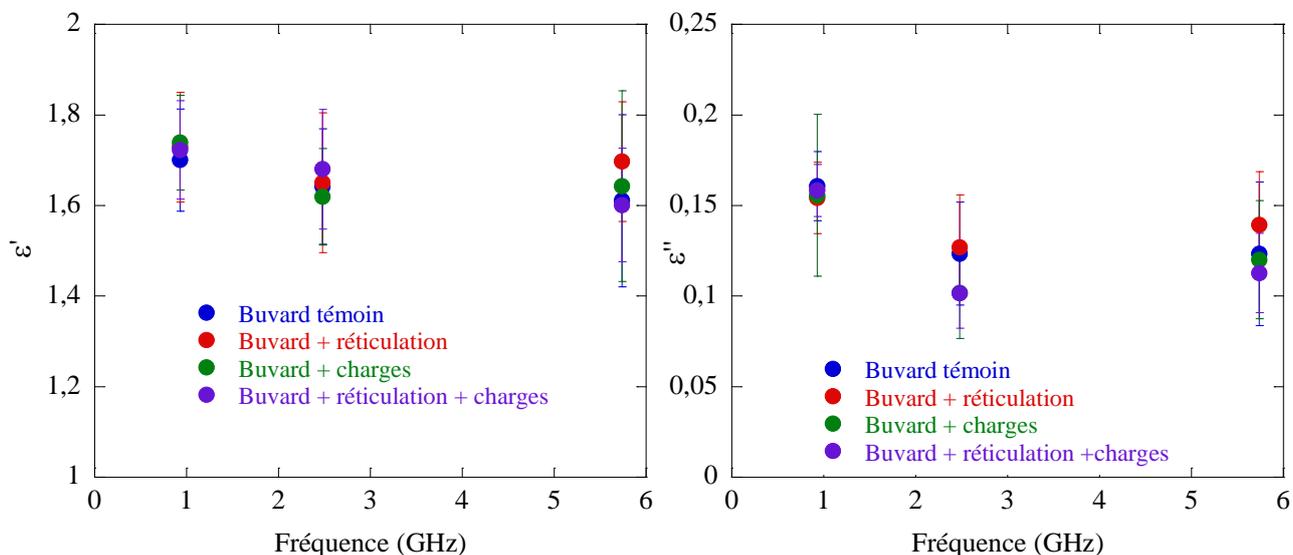


Figure 160. Permittivité relative réelle (à gauche) et imaginaire (à droite) des papiers fabriqués sur une ligne de production industrielle sans greffage d'acide benzoïque en fonction de la fréquence en RF.

RF, avec greffage :

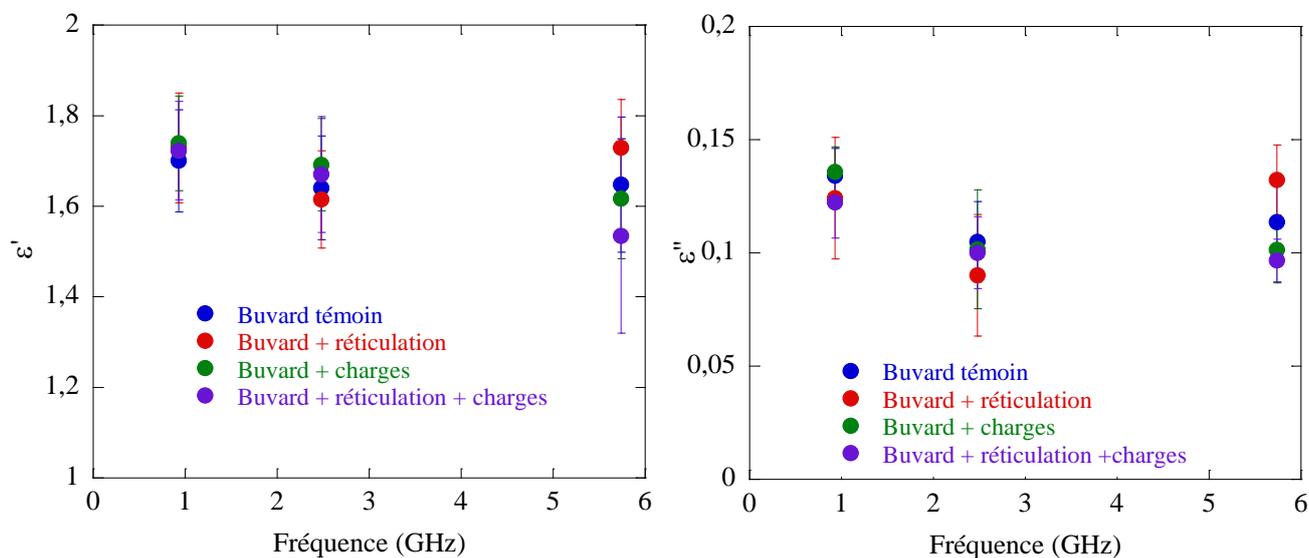


Figure 161. Permittivité relative réelle (à gauche) et imaginaire (à droite) des papiers fabriqués sur une ligne de production industrielle avec greffage d'acide benzoïque en fonction de la fréquence en RF.

THz, sans greffage :

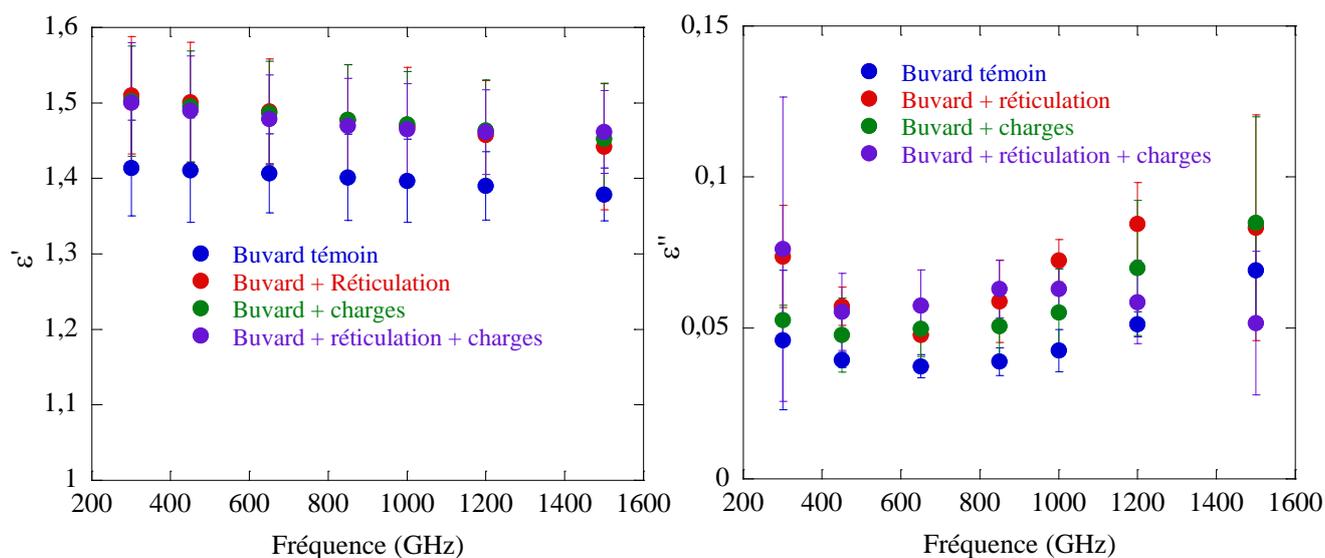


Figure 162. Permittivité relative réelle (à gauche) et imaginaire (à droite) des papiers fabriqués sur une ligne de production industrielle sans greffage d'acide benzoïque en fonction de la fréquence en THz.

THz, avec greffage :

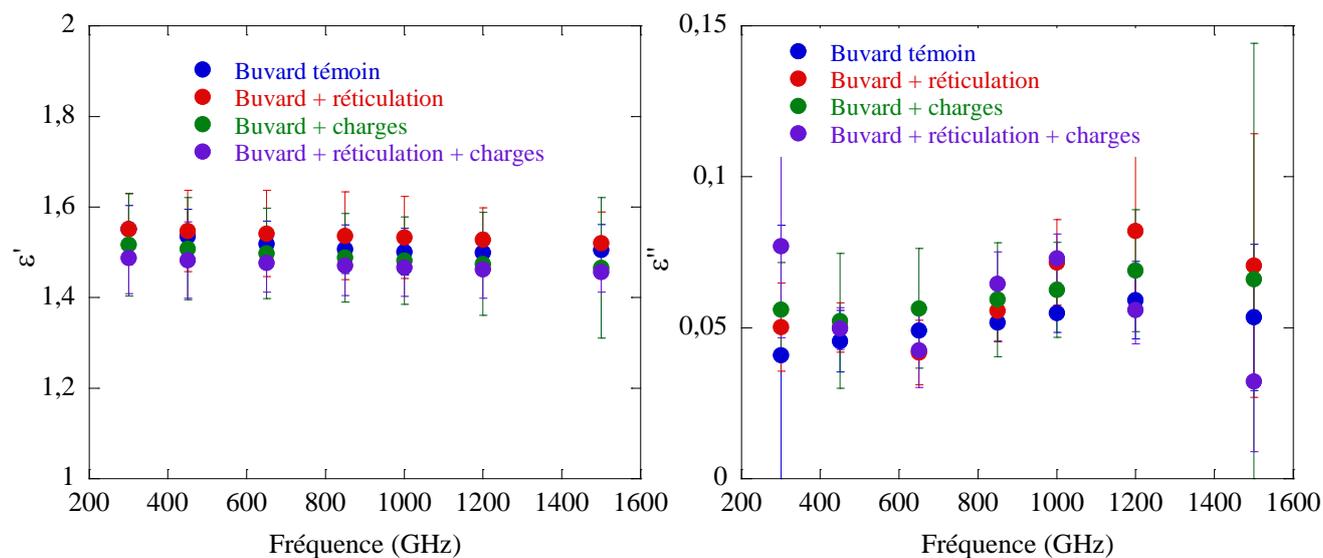


Figure 163. Permittivité relative réelle (à gauche) et imaginaire (à droite) des papiers fabriqués sur une ligne de production industrielle avec greffage d'acide benzoïque en fonction de la fréquence en THz.